SERIE A, N° 4548
N° D'ORDRE : 5395

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARTIN Jacques Jean Pierre

1re THESE - « *Contribution à l'étude des solutions de chlorure de cuivre dans le méthanol* ».

2e THESE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

« *Le nitrate de cuivre et ses dérivés* ».

Soutenues le 19 Juin 1965 devant la Commission d'Examen

M. Ch. PREVOST *Président*

MM. H. BRUSSET, P. MAITTE } *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0032

SERIE A, N° 4548
N° D'ORDRE : 5395

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARTIN Jacques Jean Pierre

1re THESE - « *Contribution à l'étude des solutions de chlorure de cuivre dans le méthanol* ».

2e THESE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

« *Le nitrate de cuivre et ses dérivés* ».

Soutenues le 19 Juin 1965 devant la Commission d'Examen

M. Ch. PREVOST *Président*

MM. H. BRUSSET, P. MAITTE } *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végé (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIERE	T	Géologie S.P.C.N. et sédiment (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches Physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.

FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathémat.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale appliquée.
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techn. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physio. végé.
CASTAING	T	Physique II thermo (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallog.
MOYSE	T	Physio végé. (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés.

POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nuc. et radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Bio physico chim. (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biolo végé S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGLE	T	Mathématique I (Orsay).
DENY	T	Mathé géné (Orsay).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des Molécules naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie animale S.P.C.N. (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physio animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMEE	T	Ecologie végétale (Orsay).
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie P.C.B.
JEAN	T	Physio nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
BOUISSIERES	T	Radiochimie.
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique Physique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T	Biologie animale P.C.B.
SCHNELL		Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie Biologique.
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOUREAU	T	Botanique.
CURIE D.		Physique M.G.P.
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN		Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théorique et la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.).
M^me^ CHOQUET-BRUHAT		Mécanique Analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie Générale.

LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Math. I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie Dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physio animale (Orsay).
BELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie Animale (P.C.B.).
JULIEN J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique mathé de la phys. (Orsay).
OLIVIER		Antropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique E.N.S.
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématique E.N.S. féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELES		Physique S.P.C.N.
AMAT	T	Physique P.C.B.
AUBOIN	T	Géologie.
M^me^ BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine Villefranche/mer.
BRUHAT	T	Mathématiques M.P.C.
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL R.	T	Physique M.G.P. (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propé.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie S.P.C.N.
M^me^ GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale P.C.B.
GUILBERT		Physique C.U.S. Orléans.
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie P.C.B.
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théor. des Fluides.
ROUBINE		Electronique.
SILBER	T	Chimie P.C.B.
UEBERSFELD	T	Electronique.
YVON	T	Théories Physiques.
HERVE	T	Mathématiques.
NERON	T	Math. M.P.C. (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique (M.P.C.).
LE CORRE	T	Electricité.
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Physique théorique (Orsay) des hautes énergies.
LEHMANN	T	Phys. exp. des hautes énergies.
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
ECHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.

LIORET		Physiologie végé (Orsay).
DARS		Géologie struc. et géol. appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIERE		Electronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (C.S.U. Orléans).
MALLIAVIN	T	Math. propé (Orsay).
GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
PEREZ Y JORBA	T	Physique Exp. des Hautes énergies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay).
ROSUSSE	T	Mécanique théorique.
BROCH	T	Astronomie.
GUY	T	Physique expérimentale.
LAZARD		Math M.P.C.
MOREL P.		Physique M.P.C.
ARSAC		Programmation.
LEFEBVRE		Chimie M.P.C.
CHAPEVILLE		Biochimie.
BENOIT		Physique C.P.E.M.
DIO		Chimie C.P.E.M.
JAUZEIN		Géologie E.N.S.
PREVOST G.		BV C.P.E.M.
FAVARD P.		BA C.P.E.M.
VILKAS		Chimie C.P.E.M.
Mlle FICINI		Chimie C.P.E.M.
LEQUEUX		Astronomie.
COHEN TANNOUDJI		Physique M.P.C.
TAVERNIER		Physique C.P.E.M.
Mme ROIZEN		Physique C.P.E.M.
DURAND M.		BA S.P.C.N.
PASCAUD		Physiologie.
Mme PETIT		BA C.P.E.M.
BROUSSE		Géologie (Orsay).
CAGNIAC		Physique agrégation (Orsay).
LZEBERRE		Zoologie (Orsay).
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay).
DE GENNES		Physique des solides (Orsay).
RIOU		Physique nuclé exp. (Orsay).
CLAUSER		Chimie biolo (Orsay).
CHEVALIER		Physio animale (Orsay).
JANCOVICI		Physique atomique (Orsay).
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire (Orsay).
FETIZON		Chimie propé (Orsay).
CERF		Mathématiques (Orsay).

Secrétaire général ..... R. POULLAIN.

Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur H. BRUSSET qui, par ses précieux conseils et sa bienveillante attention, m'a permis la réalisation de ce travail.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur Ch. PREVOST qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de Thèse et Monsieur le Professeur P. MAITTE qui a accepté d'y participer.

INTRODUCTION

Il est évident que l'eau présente une importance primordiale dans la vie de notre planète. Il était donc logique que ce composé fût l'un des premiers à être étudié à l'état libre et surtout en association avec d'autres composés. L'eau est un solvant de choix et les solutions aqueuses ont fait et font encore l'objet de nombreuses études.

Cependant, l'eau n'est pas un solvant unique, et, depuis quelque temps, l'attention se porte sur les solutions non aqueuses. Parmi les nombreux solvants étudiés (ammoniac, anhydride sulfureux, pyridine, etc...), les alcools présentent un intérêt particulier car ils ont une certaine analogie avec l'eau.

En effet, au même titre que l'eau, les alcools sont des solvants polaires à forte constante diélectrique. Ceci est particulièrement net pour les trois premiers alcools primaires :

Solvant	Constante diélectrique à 25°C
Eau	78,5
méthanol	32,6
éthanol	24,3
n-propanol	20

Cependant, la constante diélectrique de ces trois alcools est plus faible que celle de l'eau. On peut donc prévoir, pour les composés ioniques, une solubilité et une association avec ces alcools moins fortes qu'avec l'eau.

Il nous a paru intéressant d'étudier quelques propriétés d'un sel tel que le chlorure cuivrique anhydre en solution avec le méthanol anhydre. En effet, à notre connaissance, c'est le seul sel cuivrique dont l'étude ait été abordée lorsqu'il est en solution dans le méthanol.

A la fin du siècle dernier, ETARD (1) exprima la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol aux températures suivantes : 22°C, 40°C, 50°C, 60°C. Il reconnut l'existence du solvate $CuCl_2$, 2 CH_3OH.

Une trentaine d'années plus tard, E. LLOYD (2) et collaborateurs ont établi la solubilité de ce même sel cuivrique dans le méthanol pour sept valeurs de température comprises entre 0°C et 60°C. Leurs résultats ne concordent pas avec ceux d'ETARD mais ils isolent également le solvate $CuCl_2$, 2 CH_3OH dont ils mesurent la tension de dissociation aux températures suivantes : 10°C, 15°C, 20°C.

Le but de notre étude a été de préciser un certain nombre de caractéristiques des solutions et des solvates obtenus par action du chlorure cuivrique anhydre sur le méthanol anhydre.

Nous avons adopté le plan suivant :

— Dans un premier chapitre, il nous a paru indispensable de préciser les conditions expérimentales et de définir la pureté des produits utilisés.

— Au deuxième chapitre, nous établirons la courbe de solubilité de $CuCl_2$ dans le méthanol en fonction de la température. Nous verrons qu'elle diffère de celles établies par ETARD, d'une part, et par E. LLOYD et coll., d'autre part, en faisant apparaître, notamment, un point de transition. Nous

établirons les fonctions mathématiques traduisant la solubilité en fonction de la température.

— Le troisième chapitre sera consacré à l'identification des deux phases solides rencontrées au cours de l'étude précédente. Les formules chimiques et les spectres DEBYE et SCHERRER de ces solvates seront établis.

— Dans un quatrième chapitre, nous donnerons les valeurs des tensions de dissociation des solvates en fonction de la température et nous établirons les fonctions mathématiques traduisant ces valeurs expérimentales.

— Finalement, le cinquième chapitre sera consacré aux calculs de quelques fonctions thermodynamiques des solvates : Energie libre, Enthalpie, Entropie. Ces calculs utiliserons les valeurs obtenues pour les tensions de dissociation des solvates.

Nous apportons ainsi une contribution à une meilleure connaissance des propriétés du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol.

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

L'étude des solutions alcooliques du chlorure cuivrique anhydre, comme d'ailleurs toute étude des solutions alcooliques de sels anhydres, ne peut être entreprise sans avoir le souci constant d'éliminer toute influence de l'eau.

En effet, le sel et le solvant étant hygroscopiques, les résultats seraient profondément perturbés si de grandes précautions n'étaient pas prises pour supprimer au maximum la présence d'humidité au cours des manipulations.

Nous nous proposons dans ce chapitre, de préciser les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé. Nous donnerons également les méthodes d'analyse des composés utilisés et préparés.

APPAREILLAGE

Le problème majeur est d'éviter que les produits, tous très sensibles à l'humidité atmosphorique, ne soient altérés par celle-ci. Jusqu'à ces dernières années, les auteurs, ayant travaillé sur des sujets analogues, utilisaient des appareillages compliqués et certaines de leurs manipulations (pesée, transvasement...) étaient effectuées à l'air libre.

Nous avons utilisé une hotte étanche « modèle atomique » dont les armatures sont en acier et les parois en plexiglass.

Les manipulations sont effectuées à l'intérieur au moyen de deux gants de caoutchouc. Les produits et les petits appareils sont introduits par l'intermédiaire d'un sas. Des prises de courant et de fluides permettent la communication avec l'extérieur et l'intérieur de la hotte.

La siccité de l'air est assurée au moyen de desséchants chimiques : chlorure de calcium, anhydride phosphorique, actigel coloré. L'opération est lente et il est nécessaire de renouveler le desséchant au bout de quelques jours afin d'obtenir une atmosphère exempte d'humidité. L'actigel, coloré

par des sels cobalteux, permet un contrôle qualitatif du degré hygrométrique de l'atmosphère dans l'enceinte.

Il n'est pas possible d'utiliser un hygromètre à cheveu comme moyen de contrôle. En effet, celui-ci est influencé par les vapeurs d'alcool autant que par l'eau et par conséquent, les indications qu'il donne sont sans valeur.

Il faut signaler que le plexiglass étant un bon isolant thermique, les variations de température tant à l'intérieur qu'à l'extérieur de la boîte à gants sont nettement ressenties par la surpression ou par la dépression qui en résulte à l'intérieur. Cela peut rendre parfois malaisé les manipulations avec les gants. Aussi, avons-nous trouvé commode de relier une des prises de fluide à l'air ambiant par l'intermédiaire d'une colonne de chlorure de calcium et d'actigel coloré. Cette colonne de desséchant est, de plus, reliée à sa partie supérieure à un tube à boules contenant de l'huile de silicone de façon à limiter le volume d'air compris entre le desséchant et l'air ambiant. En utilisant ce procédé, il n'est pas nécessaire de renouveler le desséchant de la colonne avant plusieurs mois.

La majeure partie des manipulations a été faite dans la hotte : préparations des solutions, des échantillons, des pesées ; étude de la solubilité etc... Les pesées sont effectuées à l'extérieur après avoir placé les produits dans des récipients fermés à l'aide d'un bouchon rodé, ceux-ci n'étant ouverts que lorsqu'ils sont dans la hotte anhydre.

Par contre, certaines manipulations ne nécessitent pas de telles précautions. Ainsi les dosages peuvent se faire à l'air libre étant entendu que les pesées préalables sont effectuées comme il vient d'être dit.

PRODUITS UTILISES

A — Méthanol

Les auteurs ayant étudié les solutions de chlorure cuivrique anhydre ne donnent pas d'analyse précise du méthanol utilisé.

Ainsi ETARD (1) indique uniquement qu'il utilise du méthanol anhydre. De même, E. LLOYD, C.B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL et W.J. JONES (2) indiquent uniquement la densité du méthanol utilisé : $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 0{,}78661$.

Il nous a semblé utile de préciser davantage la qualité du méthanol que nous avons employé au cours de notre travail, du moins en ce qui concerne sa teneur en eau.

Dosage de l'eau par la méthode de Fischer

Cette méthode permet de connaître le degré d'hydratation d'un liquide en se basant sur la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux par l'iode en présence d'eau.

$$I_2 + SO_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows 2\ IH + SO_4H_2$$

Cette réaction équilibrée peut être déplacée par fixation des acides iodhydrique et sulfurique sous forme de sels de pyridinium.

La fin du titrage peut être appréciée à l'œil nu en observant l'apparition ou la disparition (dans un dosage en retour) de la teinte jaune caractéristique de l'iode. Toutefois, la précision des mesures est grandement améliorée si la fin de la réaction est appréciée par un « œil magique » relié au milieu réactionnel par deux électrodes. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser ce mode de détection.

L'appareil de Fischer est essentiellement constitué de deux burettes automatiques, l'une contenant le réactif (gaz sulfureux dans la pyridine), l'autre du méthanol faiblement hydraté qui sert d'étalon. Ces deux burettes se déversent dans un flacon où les électrodes plongent dans le milieu réactionnel. Pour éviter l'influence de l'humidité, l'ensemble de l'appareil n'est en rapport avec l'atmosphère que par l'intermédiaire de colonnes remplies d'actigel.

Principe de la méthode en « retour »

Nous avons appliqué la méthode de dosage en retour :

1) — Dans la fiole à réaction, nous introduisons un volume connu de liqueur de Fischer puis on verse du méthanol étalon jusqu'à réduction complète de l'iode.

On peut déterminer ainsi le volume de méthanol étalon correspondant à un millilitre de liqueur de Fischer.

2) — Une faible quantité d'eau (environ trois gouttes), pesée au 1/10 mg (soit une erreur relative inférieure au millième) est alors introduite. On verse ensuite un excès de liqueur de Fischer et on dose cet excès par le méthanol étalon. Ainsi, on déduit, par différence, le volume de liqueur de Fischer nécessaire à faire entrer en réaction un poids d'eau connu.

3) — On introduit alors une dizaine de grammes de liquide à doser pesée au 1/10 mg (soit une erreur relative de l'ordre du cent-millième). On verse à nouveau la liqueur de Fischer en excès et cet excès est dosé par le méthanol étalon. On en déduit le poids de l'eau contenue dans le liquide à doser.

Méthanol commercial

Celui-ci est théoriquement pur mais, en fait, l'analyse montre une teneur en poids d'eau de 0,7 à 0,8 %. Il est donc nécessaire de le purifier et nous avons employé la méthode utilisée dans le laboratoire. En voici le principe :

Dans un ballon, on verse 500 ml de méthanol commercial puis on ajoute 10 g de magnésium en copeaux. On laisse réagir, sous reflux, pendant douze heures. Le méthylate de magnésium formé réagit sur l'eau pour régénérer le méthanol en même temps que précipite l'hydroxyde de magnésium.

Les réactions sont :

$$2\ CH_3OH + Mg \longrightarrow (CH_3O)_2Mg + H_2$$

$$(CH_3O)_2Mg + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ CH_3OH + Mg(OH)_2$$

Il suffit alors de distiller en atmosphère d'azote desséché par barbotage dans l'acide sulfurique à l'entrée et par passage sur du chlorure de calcium à la sortie de l'appareil afin d'éviter l'humidité de l'air.

Méthanol purifié

Le méthanol purifié est recueilli dans des flacons rodés qui sont aussitôt placés dans la hotte anhydre. La teneur en eau de ce méthanol a été contrôlée par la méthode de Fischer. Voici, à titre d'exemple, un des résultats que nous avons obtenu.

1) — Nous avons trouvé que 8,1 ml de méthanol étalon correspondaient à 3,0 ml de liqueur de Fischer.

2) — On a introduit, 0,1225 g d'eau distillée et 55 ml de liqueur de Fischer. Il fallu verser 14,60 ml de méthanol étalon pour obtenir le virage. On en déduit que 404 ml de liqueur de Fischer correspondent à 1 g d'eau.

3) — On a introduit 11,6687 g de méthanol distillé et 5 ml de liqueur de Fischer. La fin du dosage a eu lieu après avoir versé 12,20 ml de méthanol étalon.

$$\text{Par conséquent } 5 - \frac{3 \times 12{,}2}{8{,}1} = 0{,}49 \text{ ml de liqueur de Fischer}$$

ont réagit sur l'eau présente. Le pourcentage de cette eau dans le méthanol s'en déduit immédiatement. Il est :

$$\frac{1}{404} \times 0{,}49 \times \frac{100}{11{,}6687} = 0{,}0103\ \%$$

En admettant une erreur de 0,05 ml sur les lectures de burettes, le calcul montre que ce pourcentage d'eau dans le méthanol est connu avec une précision de 7.10^{-4}. Ainsi, le pourcentage en poids de méthanol est compris entre 99,990 % et 99.999 %.

Nous avons recherché la teneur en eau du méthanol commercial et du méthanol distillé et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Pourcentage pondéral en méthanol :
Méthanol commercial :	99,88
Méthanol distillé depuis 2 mois :	99,98
Méthanol fraîchement distillé :	99,99

Etant donné que nous avons utilisé du méthanol fraîchement distillé au fur et à mesure des besoins, nous admettons que celui-ci était pur à 99,99 %. Cela signifie qu'une mole de méthanol est en présence de $1{,}8.10^{-4}$ mole d'eau.

B — **Le Chlorure cuivrique anhydre**

Le chlorure de cuivre anhydre peut se préparer en utilisant plusieurs méthodes citées par PASCAL (3) :

1) — Faire agir du chlore en excès sur le cuivre divisé ou sur le chlorure cuivreux.

2) — Dissocier le dihydrate sous l'action de la chaleur ou dans le vide en présence de deshydratants.

3) — Faire passer un courant de gaz chlorhydrique sur le sulfate de cuivre anhydre.

4) — Traiter par l'acide sulfurique concentré, le chlorure cuivrique dihydraté ou une solution concentrée de ce sel.

Nous avons préparé le chlorure cuivrique anhydre par deshydratation du chlorure cuivrique dihydraté cristallisé vendu commercialement « R.P. pour analyses ». Ce sel, finement broyé, est chauffé à 200°C pendant 24 heures. Cette température est suffisante car la deshydratation commence dès 110°C. Le chlorure anhydre commence à se transformer, sans formation de sel basique, en chlorure cuivreux lorsqu'il est chauffé au rouge. (D'après MELLOR (4)).

Le chlorure de cuivre anhydre ainsi préparé est conservé dans un dessicateur car il est très hygroscopique. Laissé à l'air ambiant, il se retransforme très rapidement en sel dihydraté.

Nous avons utilisé également du chlorure cuivrique anhydre commercial vendu « Pur et Sec » après l'avoir desséché à 150°C à l'étuve.

L'analyse a montré que dans les deux cas le degré de pureté était au moins de 99,98 % en chlorure de cuivre, pureté identique à celle du chlorure cuivrique anhydre utilisé par E. LLOYD, C.B. BROWN, D. GLYNWYN et W.J. JONES (2).

Analyse du chlorure cuivrique anhydre

1) — **Dosage de l'ion chlorure**

Nous avons dosé le chlorure par la méthode de VOLHARD qui consiste à précipiter le chlorure d'argent. Pour obtenir une précipitation plus totale, on ajoute quelques millilitres d'acide nitrique concentré après avoir versé le nitrate d'argent puis on porte à l'ébullition une ou deux minutes. Après décantation à l'obscurité pour éviter une réduction en argent métallique, on filtre, on sèche à l'étuve et on pèse le précipité.

Cette méthode gravimètrique a l'avantage d'être simple et peut être utilisée aussi bien en milieu alcoolique qu'en milieu aqueux car le chlorure d'argent est insoluble dans le méthanol.

2) — **Dosage du cuivre**

Il existe de très nombreuses méthodes de dosage du cuivre. Nous avons éliminé l'une des plus courament utilisée : l'électrolyse de la solution de chlorure. En effet, d'après GUILLERMET (5), en solution dans l'alcool méthylique, il y a dépôt à la cathode de cuivre métallique et de chlorure cuivreux en proportion variable suivant l'acidité du milieu. Ces phénomènes complexes risquaient d'entraîner des erreurs dans l'interprétation des résultats.

Nous avons donc essayé trois méthodes de dosage du cuivre d'après les indications données par H. CARON et D. RAQUET (6).

a) **Dosage par acidimétrie**

On prélève un volume connu d'une solution étendue de sel de cuivre. Celle-ci, généralement acide, doit être amenée à neutralité vis-à-vis de l'héliantine (coloration jaune). Après addition de quelques gouttes de phtaléine, on porte à ébullition de façon à éviter la précipitation de sels basiques dans la suite du dosage. On verse alors un volume connu de soude titrée non carbonatée de façon à en avoir un excès (coloration rouge de la phtaléine). On dose alors l'excès de soude par une solution d'acide chlorhydrique titrée.

L'équation de réaction du dosage étant :

$$CuCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2\,NaCl$$

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{100^\circ C} CuO + H_2O$$

on en déduit qu'un litre de soude normale correspond à $\frac{63{,}54}{2}$ g de cuivre.

b) **Dosage par l'acide picrique**

Ce dosage est basé sur la précipitation du cuivre, en milieu ammoniacal, par une solution d'acide picrique. La solution, verte au fur et à mesure des affusions d'acide, devient franchement jaune lorsque tout le cuivre est précipité. Ce dosage est fait par comparaison avec une solution témoin dont on connaît la teneur en cuivre.

c) **Dosage par l'hyposulfite de sodium**

A un volume connu de solution de sel de cuivre, on ajoute un léger excès d'une solution de sulfocyanure de potassium pour précipiter le sulfocyanure cuivreux en présence d'un volume exactement mesuré d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium et de façon à en avoir un excès. On dose ensuite, en présence d'empois d'amidon, l'excès d'hyposulfite de sodium au moyen d'une solution d'iode titrée.

Nous avons remarqué que les résultats obtenus ne sont corrects et reproductibles que si, avant le dosage, on a pris la précaution d'amener la solution de sel de cuivre (généralement acide) à être neutre vis-à-vis de l'héliantine.

Les équations de réactions du dosage sont :

$$2\,CuCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,KSCN \longrightarrow 2\,CuSCN + K_2S_4O_6 + 4\,NaCl$$

et $\quad 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,I \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$

On en déduit que un litre de solution normale d'hyposulfite de sodium correspond à 63,54 g de cuivre.

3) — **Résultats des dosages du cuivre**

Afin de nous rendre compte de la précision de ces différents dosages,

nous avons préparé 200 ml d'une solution de chlorure de cuivre dihydraté cristallisé de qualité « R.P. » pour analyses dont la teneur en cuivre est de 0,641 g.

a) **Dosage par acidimétrie**

20 ml de la solution étalon ont été prélevé et, à ébullition, il a été ajouté exactement 30 ml d'une solution de soude décarbonatée 0,092 N. Pour neutraliser l'excès de soude, il a fallu verser 8,1 ml d'acide chlorhydrique de même normalité. Par conséquent 21,9 ml de soude ont précipité le cuivre présent dans la prise d'essai.

La teneur en cuivre dans les 200 ml sera :

$$0{,}092 \times \frac{6{,}35}{2} \times \frac{21{,}9}{1000} \times \frac{200}{20} = 0{,}640 \text{ g}$$

b) **Dosage par l'acide picrique**

— Préparation de la solution témoin :

0,6383 g de cuivre ont été attaqué à chaud par quelques millilitres d'acide nitrique concentré. Puis, après refroidissement, on a versé avec précaution une solution d'ammoniaque à 22° B. de façon à en avoir en excès. Lorsque cette solution est froide, elle est diluée à 200 ml avec de l'eau distillée.

— Préparation de la solution d'acide picrique :

0,7198 g d'acide picrique sont dissous dans exactement 200 ml d'eau distillée.

— Dosage de la solution témoin :

On a prélevé exactement 10 ml de la solution. On a ajouté environ 15 ml d'ammoniaque à 22° B. et 30 ml d'eau. Le dosage est terminé lorsqu'on a versé 68,1 ml d'acide picrique.

— Dosage de la solution étalon :

Le mode opératoire est identique au précédent. Le virage a eu lieu après addition de 68,4 ml d'acide picrique.

La teneur en cuivre dans les 200 ml de la solution étalon est donc :

$$\frac{0{,}6383 \times 68{,}4}{68{,}1} = 0{,}641 \text{ g.}$$

c) **Dosage par l'hyposulfite de sodium**

A 20 ml de la solution, on a ajouté environ 30 ml d'une solution de sulfocyanure de potassium titrée à 1,5 g pour 200 ml d'eau distillée. Cette quantité est suffisante pour en avoir un excès. On a versé alors 30 ml d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium. L'oxydation de l'hyposulfite en excès a nécessité l'addition de 19,9 ml d'une solution d'iode décinormale.

Donc, 10,1 ml d'hyposulfite de sodium ont été mis en jeu pour précipiter le cuivre présent dans 20 ml de la solution à doser.

Par conséquent, dans les 200 ml de la solution étalon, la teneur en cuivre est :

$$\frac{63{,}54}{10.000} \times 10{,}1 \times \frac{200}{20} = 0{,}641 \text{ g}$$

Conclusion

Nous remarquons que ces trois méthodes de dosage sont excellentes puisque nous trouvons, par l'expérience, exactement la teneur théorique en cuivre de la solution étalon (0,641 g en cuivre pour 200 ml de solution).

Cependant, le plus souvent, nous avons utilisé le dosage par l'hyposulfite de sodium. En effet, cette méthode a l'avantage d'être simple et très rapide.

Les deux autres méthodes sont plus délicates. En particulier, le dosage par l'acide picrique nécessite la préparation d'une solution étalon de sel de cuivre de concentration sensiblement égale à celle de la solution à doser. Or, à priori, on ne connaît pas la concentration de cette dernière. De plus, pour avoir une bonne précision, la concentration de la solution d'acide picrique est conditionnée par la concentraton de la solution cuivrique.

Signalons, pour terminer, qu'il n'a pas toujours été nécessaire d'effectuer séparément les dosages de l'ion chlorure et de l'ion cuivrique. En effet, bien souvent, nous avions à analyser une solution ne contenant qu'un seul sel : le sel cuivrique. Das ce cas nous l'évaporions simplement à l'étuve à 150° C et seul restait le sel anhydre.

Quelques mesures de comparaisons entre les deux méthodes ont permis de vérifier que les résultats étaient aussi bons. Les écarts entre les deux méthodes n'excèdaient pas 0,5 %.

CHAPITRE II

SOLUBILITE DU CHLORURE CUIVRIQUE ANHYDRE DANS LE METHANOL

Nous avons commencé l'étude des solutions de chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol par l'établissement de la courbe de solubilité de ce sel en fonction de la température. En effet, le chlorure cuivrique, particulièrement soluble dans le méthanol donne deux composés à une et deux molécules de méthanol. Nous pourrons préciser dans quel domaine de température, l'un ou l'autre de ces composés peut être obtenu.

Les mesures de solubilité données dans la littérature sont déjà anciennes et ne mettent en évidence l'existence que du seul composé à deux molécules de méthanol.

Les seules valeurs de la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol ont été fournies par ETARD (1) en 1894 et E. LLOYD, C.B.

BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL et W.J. JONES en 1928. Ces deux séries de valeurs ne concordent pas entre elles.

Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé deux méthodes :

— Méthode d'équilibre (à température constante) ;

— Méthode par analyse thermique (température décroissante).

Après avoir exposé le principe de ces deux méthodes, nous expliquerons les raisons qui nous ont fait choisir l'une ou l'autre de ces méthodes.

A — **Méthode d'équilibre.**

L'étude de la solubilité a été faite dans la hotte anhydre. Dans un bain d'huile de silicone, plonge un bécher dans lequel se trouve la solution à étudier. Un liquide thermostaté circule à l'intérieur d'un serpentin en verre entourant le bécher. Ce liquide thermostaté est envoyé dans le serpentin par une pompe à circulation faisant partie d'un thermostat. Pour les températures inférieures à 15° C, nous avons utilisé un cryostat « Colora » et pour les températures supérieures à 15° C, un ultra-termostat « Colora ». Ces appareils, volumineux, sont évidemment placés en dehors de la hotte anhydre et le liquide thermostaté (eau ou glycol) est envoyé dans le serpentin par l'intermédiaire des prises de fluides prévues à cet effet sur le côté de la hotte.

Nous avons utilisé l'huile de silicone comme bain thermostaté car celle-ci présente plusieurs avantages. Elle ne contient pas d'eau et sa tension de vapeur est négligeable. Par conséquent, il n'y a pas altération de l'atmosphère desséchée de la hotte. De plus, sa forte capacité calorifique fait qu'elle est insensible aux petites variations de température extérieure.

La solution, contenue dans le bécher, est préparée de la manière suivante : une certaine quantité de chlorure cuivrique anhydre est entièrement dissous dans le méthanol. Cela donne lieu d'ailleurs à un phénomène très exothermique. Ensuite, on refroidit lentement jusqu'à ce que précipite une quantité notable de solvate. En opérant ainsi, on élimine l'inconvénient d'avoir des grains de chlorure cuivrique anhydre enrobés de solvate ce qui fausserait considérablement les résultats.

Tout au long de la manipulation, la solution est agitée en présence d'un excès de sel. Lorsqu'on a stabilisé la température à la valeur désirée, l'équilibre solution-phase solide est long à obtenir. Nous avons remarqué, en effectuant des prélèvements à intervalles de temps réguliers, qu'il fallait compter de trois à quatre heures avant d'espérer obtenir des mesures correctes.

Avant d'effectuer ces mesures, il faut attendre la décantation complète du sel. Celle-ci est lente et demande encore une attente de deux heures environ. La liqueur surnageante est colorée en vert de plus en plus foncé jusqu'à devenir brune au fur et à mesure qu'augmentent les concentrations.

Le prélèvement de la liqueur surnageante doit être effectué avec beaucoup de soin pour n'entraîner aucune partie solide, sinon les résultats de l'analyse sont erronés.

La solution est prélevée au moyen d'une simple pipette à laquelle est

adaptée une poire en caoutchouc (Pumpett) qui permet d'aspirer et de refouler un liquide. On prendra grand soin à n'aspirer que la couche supérieure de la solution sans agiter le milieu. Pour les températures supérieures à la température ordinaire, il est nécessaire de réchauffer préalablement la pipette afin d'éviter un dépôt de sel sur les parois froides.

La solution est versée dans une fiole à bouchon rodé et préalablement tarée. La fiole est alors sortie de la hotte, puis lorsqu'elle est à la température ambiante, on la pèse à nouveau. On peut alors effectuer le dosage du chlorure cuivrique soit par titrage de l'ion chlorure et de l'ion cuivrique soit par évaporation de la solution à 150° C à l'étuve, ce qui conduit à l'obtention de chlorure cuivrique anhydre.

B — **Analyse thermique**

Dans la méthode précédente, la température était fixée et la solution était analysée lorsque l'équilibre était atteint.

L'analyse thermique, au contraire, s'effectue à partir d'une solution non saturée. Un abaissement lent de la température permet d'observer à quel moment commence la précipitation du sel.

Les solutions ont été préparées directement dans la hotte anhydre. Celles-ci devaient être limpides sinon il fallait ajouter du méthanol jusqu'à disparition complète de toute particule solide.

Une partie de chaque solution était prélevée aux fins d'analyse et l'autre, servant à l'expérience, était constamment agitée au moyen d'un petit agitateur magnétique, de manière à avoir une température uniforme. Le récipient plongeait dans de l'huile de silicone refroidie lentement par circulation, dans un serpentin, d'un liquide réfrigéré.

La température était lue, comme dans la méthode précédente, sur un thermomètre gradué au 1/10° C. Celle-ci était relevée toutes les minutes sauf au voisinage du point de cristallisation commençante où il était nécessaire d'adopter une cadence plus rapide pour avoir une meilleure précision sur la température de cristallisation commençante.

C — **Critique de ces deux méthodes**

La méthode d'équilibre est la meilleure méthode mais, cependant, elle présente quelques inconvénients. Tout d'abord, il faut un temps fort long (plusieurs heures) pour obtenir un véritable équilibre et le maintien d'une température constante n'est pas non plus très aisé. Mais l'inconvénient majeur réside dans le fait qu'on soit obligé de cesser l'agitation pour pouvoir effectuer un prélèvement de la solution (sinon des particules solides seraient entraînées). En effet, on risque, de ce fait, de ne plus avoir une température parfaitement uniforme au sein de la solution. Il est difficile d'apprécier l'erreur qui peut en résulter.

Le principal inconvénient de l'analyse thermique est qu'elle est sensible au phénomène d'évaporation du solvant et d'autant plus, que dans le cas particulier qui nous occupe, le méthanol est un liquide assez volatil. Dès que la température de la solution sera supérieure à la température ambiante,

la tension de vapeur de la solution deviendra plus grande que la tension de vapeur saturante de méthanol régnant dans la hotte étanche. Par conséquent, cela amènera un changement de composition de la phase liquide par accroissement de la concentration en sel.

Nous avons pu vérifier que les deux méthodes étaient concordantes pour des températures inférieures de plusieurs degrés à la température ambiante mais les résultats divergeaient sensiblement pour des températures supérieures à 25° C. L'analyse thermique donnait alors des concentrations en sel supérieures à celles obtenues par la méthode d'équilibre.

RESULTATS

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé les résultats obtenus. Nous avons exprimé ceux-ci de trois manières différentes :

a) — fraction molaire du sel ;

b) — solubilité en grammes de sel pour 100 g de méthanol ;

c) — solubilité en grammes de sel pour 100 g de solution.

température °C	fraction molaire du sel	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g CH_3OH	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g. solution
— 18°	0.092	44.1	30.6
— 15° 3	0.094	45.0	31.0
— 12° 4	0.0955	45.9	31.4
— 8° 4	0.097	46.6	31.8
— 4° 8	0.099	47.9	32.4
— 1° 6	0.102	49.6	33.1
+ 1° 6	0.105	51.1	33.8
+ 4° 8	0.107	51.8	34.1
+ 8° 0	0.109	53.2	34.8
+ 12° 2	0.113	55.2	35.6
+ 15° 2	0.1155	56.7	36.2
+ 21° 8	0.122	60.4	37.65
+ 26° 6	0.127	63.0	38.65
+ 29° 2	0.128	63.8	38.95
+ 33° 2	0.1295	64.6	39.25
+ 39° 0	0.132	66.0	39.8
+ 46° 5	0.135	67.8	40.4
+ 54° 5	0.140	70.5	41.3

A titre de comparaison, nous donnons les résultats expérimentaux obtenus par ETARD (1) et E. LLOYD, C.B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL, W.J. JONES (2).

ETARD a exprimé la solubilité en grammes de chlorure cuivrique anhydre pour 100 g de solution. E. LLOYD et ses collaborateurs l'ont exprimée en grammes de chlorure cuivrique anhydre pour 100 g de méthanol.

Nous avons effectué les changements d'unité de façon à donner ces résultats de trois manières différentes, comme nous l'avons fait avec nos propres résultats.

— Auteur : ETARD

température °C	fraction molaire du sel	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g CH_3OH	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g. solution
+ 22°	0.118	58.2	36.8
+ 40°	0,121	60.0	37.5
+ 50°	0.120	59.0	37.1
+ 60°	0.121	60.0	37.5

— Auteur : E. LLOYD et collaborateurs

température °C	fraction molaire du sel	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g CH_3OH	solubilité g. $CuCl_2$/ 100 g. solution
0°	0.115	56.5	36.1
10°	0.117	57.4	36.5
20°	0.119	58.6	36.9
30°	0.121	60.0	37.5
40°	0.125	61.8	38.2
50°	0.129	64.4	39.2
60°	0.133	66.4	39.9

PRECISION DES RESULTATS.

A — **Méthode d'équilibre.**

Nous pouvons noter trois principales causes d'erreur :

a) La lecture de la température qui n'a pu être appréciée à plus de 1/10°C.

b) La composition de la phase prélevée qui est déterminée avec une précision de l'ordre de 0,5 %.

c) L'erreur que peut entraîner une décantation imparfaite de la solution au moment de la prise d'essai. Il est difficile de préciser cette erreur.

Bref, nous ne pensons pas que les solubilités, exprimées en grammes de sel pour 100 g. de méthanol, en fonction de la température, puissent être obtenues, par cette méthode, avec une précision supérieure à 1 %.

B — **Analyse thermique.**

La précision sur la température est là aussi de ± 0,1°C. L'erreur provenant d'une décantation imparfaite est éliminée dans le cas présent puisque l'analyse est faite sur une solution limpide. Cependant, une certaine erreur est introduite du fait de la méthode graphique employée pour déterminer la température de cristallisation commençante. Nous pensons que l'erreur globale commise en employant cette méthode est de l'ordre de 1 %.

Expression mathématique de la courbe de solubilité.

Nous avons tracé les trois courbes suivantes :

a) — Les températures en fonction des fractions molaires du sel.

b) — La solubilité en grammes de sel pour 100 g de solution en fonction de la température.

c) — La solubilité en grammes de sel pour 100 g de méthanol en fonction de la température.

Nous avons remarqué que ces trois courbes présentent un point anguleux. Nous avons étudié en particulier les courbes b) et c) en considérant séparément les parties de courbes situées avant ce point et exprimant la solubilité du sel pour des températures comprises entre —18°C et + 25,8°C., et celles situées après ce point, exprimant la solubilité entre 25,8°C et 54,5°C.

Rappelons tout d'abord que la manière la plus courante de définir la solubilité d'un sel dans un solvant est d'exprimer celle-ci en grammes de sel pour 100 g de solvant. C'est une représentation qu'avait déjà préconisée GAY-LUSSAC (7) en 1819. Il exprimait la solubilité Y d'un sel, à une température donnée, par le rapport $100 \frac{P}{p}$ où P est le poids de sel en grammes et p le poids de solvant en grammes.

Puis, lorsqu'en 1894 ETARD (1) étudia la solubilité de nombreux sels dans divers solvants, il définit la solubilité y en grammes de sel pour 100 g de solution, c'est-à-dire par l'expression $100 \frac{P}{P + p}$ où P et p ont les mêmes significations que ci-dessus.

Des valeurs de $y = \frac{100\,P}{P + p}$ et de $Y = \frac{100\,P}{p}$ on déduit :

$$y = \frac{100\,Y}{100 + Y} \quad \text{et} \quad Y = \frac{100\,y}{100 - y}$$

Or, ETARD a remarqué que pour de nombreux sels, la solubilité y est une fonction linéaire de la température t, de la forme $y = a + bt$ où a et

b sont des constantes et t la température exprimée en °C. Dans ce cas, on en déduit que :

$$Y = \frac{100\,(a + bt)}{100 - a - bt}$$

c'est-à-dire que dans la représentation de GAY-LUSSAC, la courbe de solubilité sera une branche d'hyperbole. Un développement en série limitée de la fonction Y conduit à l'expression :

$$\frac{Y}{100} = \frac{a}{100-a} + \frac{100\,b}{(100-a)^2} \cdot t + \frac{100\,b^2}{(100-a)^3} \cdot t^2$$

Si la solubilité y n'est pas une fonction linéaire de la température, on peut envisager un développement de la fonction y tel que $y = a + bt + ct^2$. On en déduit alors que :

$$Y = \frac{100\,(a + bt + ct^2)}{100 - a - bt - ct^2}$$

La courbe de solubilité, dans la représentation de GAY-LUSSAC sera alors correctement exprimée par une portion de courbe du troisième degré. Un développement en série limitée de la fonction Y conduit à l'expression :

$$\frac{Y}{100} = \frac{a}{100-a} + \frac{100\,b}{(100-a)^2} \cdot t + \frac{100}{(100-a)^2} \cdot \left(c + \frac{b^2}{100-a}\right) \cdot t^2 + \frac{100\,b}{(100-a)^3} \cdot \left(2c + \frac{b^2}{100-a}\right) \cdot t^3$$

A — **Fonction mathématique exprimant la solubilité entre —18°C et 25,8°C.**

La courbe qui traduit, d'après nos valeurs expérimentales, la solubilité du chlorure cuivrique anhydre exprimée en grammes de sel pour 100 g de solution (représentation d'ETARD) n'est pas une fonction linéaire de la température. Elle est de la forme :

$$y = a + bt + ct^2$$

La valeur des constantes a, b, c est déterminée en considérant trois points particuliers de la courbe expérimentale :

$t = -18°C$	solubilité = 30,6
$t = +\ 8°C$	solubilité = 34,8
$t = +\ 21{,}8°C$	solubilité = 37,65

On aura à résoudre un système de trois équations à trois inconnues :

$30{,}6 = a - 18b + 324c$

$34{,}8 = a + 8b + 64c$

$37{,}65 = a + 21{,}8b + 475{,}24c$

On en déduit les valeurs suivantes des constantes :

$a = 33{,}35 \qquad b = 0{,}173 \qquad c = 0{,}00113$

Par conséquent, la fonction y traduisant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre exprimée en grammes pour 100 g. de solution, en fonction de la température, est

$$y = 33{,}35 + 0{,}173t + 0{,}00113t^2$$

On en déduit immédiatement la fonction Y traduisant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre exprimée en grammes de sel pour 100 g de méthanol : (représentation de GAY-LUSSAC).

$$Y = 50{,}037 + 38{,}94.10^{-2}t + 35{,}54.10^{-4}t^2 + 15{,}8.10^{-6}t^3$$

Dans un cas comme dans l'autre, le tableau suivant permet de vérifier la validité des formules proposées pour le domaine de température considéré. Le calcul numérique montre cependant que la correction apportée par le terme en t^3 de la fonction Y est négligeable dans l'intervalle de température s'étendant de —8°C à + 8°C.

températures °C	solubilité y expérim.	solubilité y théor.	solubilité y expérim.	solubilité y théor.
— 18°	30,6	30.60	44.1	44.09
— 15°3	31.0	30.96	45.0	44.85
— 12°4	31.4	31.38	45.9	45.73
— 8°4	31.8	31.97	46.6	47.00
— 4°8	32.4	32.54	47.9	48.25
— 1°6	33.1	33.07	49.6	49.40
+ 1°6	33.8	33.63	51.1	50.67
+ 4°8	34.1	34.20	51.8	51.99
+ 8°0	34.8	34.80	53.2	53.39
+ 12°2	35.6	35.63	55.2	55.35
+ 15°2	36.2	36.24	56.7	56.83
+ 21°8	37.65	37.66	60.4	60.38

B — **Fonction mathématique exprimant la solubilité entre 25,8°C et 54,5°C.**

Dans ce cas, la courbe tracée à partir de nos valeurs expérimentales et traduisant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans 100 g de solution (représentation d'ETARD), est une fonction linéaire de la température t. Elle est de la forme :

$$y = a + bt$$

Les constantes a et b sont déterminées en prenant deux points particuliers de la courbe expérimentale :

$t = 26{,}6°C$ solubilité $= 38{,}65$
$t = 54{,}5°C$ solubilité $= 41{,}3$

La résolution du système d'équations :

$38{,}65 = a + 26{,}6b$
$41{,}3 = a + 54{,}5b$

conduit à attribuer aux constantes les valeurs suivantes :

$a = 36{,}12$ $b = 0{,}095$

Par conséquent, la fonction y, traduisant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre exprimée en grammes de sel pour 100 g de solution, en fonction de la température, est :

$$y = 36{,}12 + 0{,}095t$$

On en déduit immédiatement la fonction Y traduisant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre exprimée en grammes de sel pour 100 g de méthanol (Représentation de GAY-LUSSAC)

$$Y = 56{,}543 + 23{,}28.10^{-2}t + 34{,}6.10^{-5}t^2$$

Dans l'un et l'autre cas, le tableau suivant permet de vérifier la validité des formules proposées pour le domaine de températures considéré.

températures °C	solubilité y expérim.	solubilité y théor.	solubilité y expérim.	solubilité y théor.
+ 26°6	38.65	38.65	63.0	62.98
+ 29°2	38.95	38.90	63.8	63.64
+ 33°2	39.25	39.27	64.6	64.65
+ 39°0	39.8	39.82	66.0	66.00
+ 46°5	40.4	40.54	67.8	68.11
+ 54°5	41.3	41.30	70.5	70.26

CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à étudier uniquement le phénomène de solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol.

Nous avons porté sur les mêmes diagrammes les valeurs données par les différents auteurs et nous avons pu constater que celles-ci sont différentes d'un auteur à l'autre et ne concordent pas non plus avec les nôtres. En particulier, ils ne relèvent aucun point anguleux sur la courbe de solubilité.

Les écarts peuvent s'expliquer probablement par la différence de pureté des produits utilisés. Les techniques mises en jeu par ces différents

auteur n'éliminaient peut-être pas suffisamment l'influence de l'humidité atmosphérique.

Il existe une autre cause d'erreur possible. Pour notre part, les mesures de solubilité ont été effectuées en employant, pour chaque point expérimental, une solution fraîchement préparée de chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol. Or, les manipulations nécessaires à l'établissement de la courbe de solubilité s'étendent sur plusieurs semaines. De ce fait, si on utilise toujours la même solution, il est à craindre, qu'à la longue, un peu d'eau vienne souiller celle-ci et fausse ainsi les résultats en augmentant apparemment la solubilité du chlorure cuivrique, car ce sel est plus soluble dans l'eau que dans le méthanol. BURGAUD (8) a montré l'importance que peut avoir une très faible quantité d'eau sur la solubilité d'un sel anhydre dans le méthanol.

A titre indicatif, nous donnons, ci-dessous, une série de mesures qui montre l'influence du vieillissement des solutions sur la valeur de la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol. Chaque mesure a été faite à huit jours d'intervalle et, entre temps, la solution est constamment agitée.

Températures	solubilité en g de sel/100 g CH_3OH
— 1°6	49.6
+ 1°6	51.1
+ 4°2	52.4
+ 7°0	53.7
+ 11°0	56.2
+ 15°0	58.0
+ 19°5	61.6

Nous avons reporté ces valeurs sur un diagramme. On a pu apprécier ainsi l'erreur que l'on peut commettre si on ne prend pas la précaution d'utiliser, pour chaque expérience, une solution fraîchement préparée.

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DES PHASES SOLIDES

Lors de l'établissement de la courbe de solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol, nous avons remarqué que celle-ci présentait un point anguleux T à la température de 25,8°C. Cela montre l'existence, en présence de la solution, de deux phases solides distinctes A et B suivant que la température est inférieure ou supérieure à 25,8°C. Dans ce chapitre, nous identifierons chacune de ces phases.

ANALYSE DES PHASES SOLIDES.

Les échantillons à analyser ont été préparés dans la hotte anhydre. Nous avons filtré sous vide la solution contenant la phase solide en main-

tenant le creuset filtrant à une température telle que nous étions en présence d'une phase solide unique. Nous avons opéré à 0°C. pour la phase A, à 35°C. pour la phase B. Le solide ainsi prélevé et séché est placé dans des récipients à bouchons rodés préalablement tarés. La phase A est conservée à 0°C. afin d'éviter toute décomposition et la phase B est gardée à la température ambiante.

A — **Analyse de la phase solide A.**

Nous avons dosé l'ion chlorure par la méthode de VOHLARD et l'ion cuivrique par iodométrie. Le principe de ces méthodes de dosages a été exposé au chapitre I. Chacun des dosages a été effectué en utilisant un gramme du composé. La moyenne d'une série de dosages nous a conduit aux résultats suivants exprimés en pourcentage pondéral de chacun des ions :

$\%\ Cl^- = 36{,}0 \pm 0{,}2$ $\qquad$ $\%\ Cu^{++} = 32{,}1 \pm 0{,}2$

D'autre part, on a décomposé à l'étuve, à 150°C, un poids connu de solvate pour régénérer le chlorure cuivrique anhydre. Exprimée en pourcentage pondérale, la perte de poids est égale à : $32{,}2 \pm 0{,}1\ \%$.

A partir de ces résultats, il a été possible de déterminer la formule du solvate A. A priori, on peut envisager plusieurs formules et calculer pour chacune d'elle, en pourcentage pondéral : la perte de poids théorique pour aboutir au chlorure cuivrique anhydre, les teneurs en ion chlorure et en ion cuivrique.

Nous avons rassemblé ces résultats théoriques dans le tableau suivant :

Solvate	Perte de poids théorique en % Solvate → $CuCl_2$	% théorique en Cl^-	% théorique en Cu^{++}
$CuCl_2$, CH_3OH	19,22	42,6	38,15
$CuCl_2$,$2CH_3OH$	32,24	35,8	32,0
$CuCl_2$,$3CH_3OH$	41,6	30,8	27,5
$CuCl_2$,$4CH_3OH$	48,8	27,0	24,2

La comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques calculées montre que la phase solide A répond à la formule :

$$CuCl_2,\ 2\ CH_3OH$$

Stabilité thermique de $CuCl_2$, $2CH_3OH$.

Nous nous sommes proposé de vérifier jusqu'à quelle température le composé $CuCl_2$, $2CH_3OH$ est stable. Là encore, la manipulation a été faite dans la hotte anhydre. Le composé est placé dans une éprouvette ainsi qu'un thermomètre gradué en 1/10°C. L'éprouvette plonge dans un bain d'huile de silicone constamment agité et que l'on réchauffe progressivement de 0,3°C par minute.

Au moment de la fusion le système est invariant car trois phases sont alors en équilibre : solution, phase B, $CuCl_2$, $2CH_3OH$. On observe alors un palier de température. Tandis que $CuCl_2$, $2CH_3OH$ a une couleur verte, la phase B a une couleur vert-jaune. C'est déjà une indication montrant que cette phase B n'est pas du chlorure cuivrique anhydre dont la couleur est brune.

Voici une série de valeurs relevées au cours d'une mesure.

Temps en minutes	Température en °C	Temps en minutes	Température en °C
0	24,50	7	25,8
1	24,80	8	25,8
2	25,10	9	25,8
3	25,35	10	25,85
4	25,55	11	26,0
5	25,70	12	26,2
6	25,75		

On peut en conclure que le composé $CuCl_2$, $2CH_3OH$ est stable jusqu'à la température de 25,8°C $\pm$ 0,2°C.

B — **Analyse de la phase solide B.**

Nous avons opéré de la même manière que lors de l'analyse de la phase A et nous avons obtenu les résultats suivants :

— Pourcentage pondéral en ion chlorure . . . : 42,8 $\pm$ 0,2 %
— Pourcentage pondéral en ion cuivrique . . . : 38,2 $\pm$ 0,2 %
— Perte de poids lors de la décomposition thermique : 19,2 $\pm$ 0,1 %

En se référant au tableau des valeurs théoriques qui nous a permis de préciser la formule du solide A, nous pouvons en déduire que la phase B répond à la formule :

$$CuCl_2,\ CH_3OH$$

Décomposition thermique de $CuCl_2$, CH_3OH.

Si, dans une enceinte fermée, on chauffe le solvate $CuCl_2$, CH_3OH susceptible de se dissocier suivant la réaction :

$$CuCl_2,\ CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_{2(s)} + CH_3OH_{(g)}$$

il s'établira, pour chaque température t, une pression d'équilibre p. Mais, si le volume offert à la vapeur est tel que tout le méthanol potentiel occupant ce volume ne peut atteindre la pression p, le solvate se décomposera. Par conséquent, on mesure une température de décomposition totale qui dépend du volume V de l'enceinte où est placée une certaine masse initiale m de solvate.

Nous avons opéré de la manière suivante. Un ballon, préalablement taré, dans lequel on a placé environ huit grammes de $CuCl_2$, CH_3OH, pesés

avec une précision de 1/10 mg, est relié à la hotte anhydre où règne une atmosphère chargée en vapeurs de méthanol. Le ballon est plongé dans une cuve thermostatée au 1/10°C. Les mesures sont faites de 10 en 10 degrés. La perte de poids a été contrôlée de 24 en 24 heures en maintenant la température constante pendant ce laps de temps.

Nous avons reporté dans le tableau suivant nos résultats expérimentaux :

Température en °C.	Perte de poids en % par rapport au poids initial.
20	0
31	0,05
40	0,15
50	0,31
60	0,58
70	1,00
80	1,83
90	3,31
100	13,76
110	19,11
120	19,20
130	19,20

Nous remarquons que dans les conditions où nous avons opéré, le solvate $CuCl_2$, CH_3OH est entièrement décomposé à 120°C. Le chlorure cuivrique anhydre est alors régénéré. En effet, la perte de poids expérimentale est de 19,20 %, ce qui correspond à la perte de poids théorique égale à 19,22 %.

ETUDE AUX RAYONS X DES COMPOSES.

Cette étude a permis de donner les raies caractéristiques des spectres DEBYE et SCHERRER des deux solvates mis en évidence par les dosages chimiques.

A — **Appareillage.**

Le générateur de rayons X est un « Cristallobloc C.G.R. type 31 ». Le rayonnement X est le seul rayonnement Kα du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1{,}5405$ Å. Une lame de quartz de rayon de courbure R = 1.400 mm sert de monochromateur. Le faisceau diffracté après passage à travers l'échantillon étudié est reçu par un compteur proportionnel au xénon. Les impulsions reçues par celui-ci sont amplifiées par un appareillage électronique et traduites en grahiques au moyen d'un enregistreur « MECI ». Le compteur se déplace sur le pourtour d'un goniomètre à une vitesse bien déterminée. Chaque dixième de degré de rotation est automatiquement repéré au fur et à mesure du déroulement du papier enregistreur.

Les spectres DEBYE et SCHERRER sont enregistrés avec l'intensité

relative des raies caractéristiques du composé. Les intensités seront déterminées en donnant, par convention, la valeur 100 à la raie la plus intense et en considérant le rapport I/I_0 de l'intensité de chaque pic à l'intensité de la raie la plus intense.

B — **Préparation des échantillons.**

Cette préparation est assez délicate car les composés étudiés sont très hygroscopiques. Exposés à l'air ambiant, ils prennent presqu'instantanément la coloration vert-bleu caractéristique du chlorure cuivrique dihydraté.

Nous avons utilisé des porte-échantillons formés de deux parties circulaires se vissant l'une sur l'autre. La poudre à étudier est étendue en fine couche entre deux rondelles de « Mylar » enduites d'une très faible épaisseur de graisse. Les deux rondelles sont ensuite serrées fortement l'une contre l'autre dans le porte-échantillon. Les résultats obtenus ont montré que l'étanchéité était correcte et que les composés ne subissaient pas l'influence de l'humidité atmosphérique.

Il est bien évident que les porte-échantillons ont dû être préparés dans la hotte anhydre. Cette préparation a pu être effectuée à la température ambiante lors de l'étude de $CuCl_2$, CH_3OH. Par contre, celle de $CuCl_2$, $2CH_3OH$ a été plus délicate. Nous avons d'abord refroidi ce composé vers —40°C et, dans la hotte anhydre, il a fallu opérer très rapidement de manière à ce que le porte-échantillon reste à une température inférieure à +25°C. Dès que celui-ci était prêt, il était placé dans une enceinte à 0°C pour le transport vers l'appareil générateur de rayons X.

Placé alors sur un support au centre du goniomètre, le porte-échantillon tourne sur lui-même grâce à un moteur électrique. De cette manière, l'orientation des microcristaux constituant l'échantillon est tout à fait arbitraire. C'est à cette condition que le diagramme DEBYE et SCHERRER sera caractéristique de la structure du composé étudié.

D'autre part, s'il a été possible d'établir le diagramme DEBYE et SCHERRER de $CuCl_2$, CH_3OH à la température ordinaire, il a été nécessaire d'utiliser un système de refroidissement pour établir celui de $CuCl_2$, $2CH_3OH$. En effet, celui-ci se décompose à 25,8°C, température très voisine de la température ambiante. De ce fait, l'agitation thermique des atomes constituant les cristallites est importante. Les pics de diffractions sont alors élargis et peu intenses et le pointé de leurs maximums devient imprécis. D'autre part, il était préférable d'opérer à une température nettement inférieure au point de fusion de $CuCl_2$, $2CH_3OH$ afin de ne pas avoir à craindre un changement de phase pendant les deux heures nécessaires à l'obtention d'un diagramme DEBYE et SCHERRER. Nous avons donc utilisé le dispositif suivant : Un courant d'air, refroidi dans un serpentin de plusieurs mètres immergé dans un liquide à —40°C, est dirigé de part et d'autre du porte-échantillon, le plus près possible de celui-ci. Le débit de l'air froid est réglé de manière à ce que la température sur l'échantillon soit de +1°C à +5°C. Des températures plus basses étaient prohibées du fait d'un givrage important sur l'échantillon. Celui-ci aurait pour effet la su-

perposition du diagramme DEBYE et SCHERRER de la glace à celui du solvate étudié.

C — **Résultats expérimentaux.**

Plusieurs diagrammes d'un même solvate ont été effectués en prenant à chaque fois un nouvel échantillon. Les résultats sont reproductibles tant du point de vue de l'emplacement que de celui de l'intensité relative des raies de diffracton.

Avant d'établir les diagrammes des solvates, nous avons recherché le diagramme DEBYE et SCHERRER de deux rondelles de « Mylar » enduites de graisse. Nous donnons ci-dessous la position des raies obtenues et leurs intensités relatives :

— **Positions des raies et intensité relative :**

8°	20/100	$I/I_0 = 50$	20°	20/100	$I/I_0 = 5$
10°	85/100	$I/I_0 = 100$	21°	50/100	$I/I_0 = 30$
12°	00	$I/I_0 = 30$	25°	00	$I/I_0 = 3$
18°	10/100	$I/I_0 = 3$			

Il faut noter toutefois que l'intensité de ces raies est faible. La raie la plus forte a une intensité double seulement de celle du fond continu.

Dans les tableaux suivants, nous donnons les diagrammes DEBYE et SCHERRER des solvates $CuCl_2$, CH_3OH et $CuCl_2$, $2CH_3OH$. Nous indiquons la position des raies, les valeurs d_{hkl} déduites de la relation de BRAGG :

$$\lambda = 2\, d_{hkl}.\sin\Theta$$

et, enfin, les intensité relatives rapportées à la base 100 pour la raie la plus intense.

Diagramme DEBYE et SCHERRER de $CuCl_2$, CH_3OH		
Θ° en 1/100 de degré	d_{hkl}	I/I_0
5°28	8,37	38
6°26	7,06	100
7°35	6,02	11
9°00	4,92	8
10°60	4,18	17
11°20	3,96	11
11°78	3,77	11
12°70	3,50	5
12°95	3,43	33
13°32	3,34	4
14°25	3,13	86
14°80	3,01	14
15°50	2,882	1

15°90	2,811	19
16°35	2,736	4
17°05	2,627	14
17°55	2,554	4
18°05	2,486	10
18°45	2,433	44
19°10	2,354	1
19°50	2,307	<1
20°00	2,252	5
20°15	2,235	6
20°60	2,189	7
21°10	2,139	4
21°80	2,074	4
22°15	2,042	4
22°60	2,004	14
22°70	1,996	16
23°70	1,916	2
24°10	1,886	6
24°70	1,843	19
25°10	1,815	11
25°90	1,763	2
26°10	1,750	1
26°65	1,717	4
26°85	1,705	7
27°40	1,673	4
27°85	1,648	3
28°00	1,640	5
28°80	1,598	2
29°25	1,576	7
29°70	1,554	9
29°95	1,542	7
30°15	1,533	4
32°00	1,453	<1
32°85	1,420	4
33°00	1,414	3
33°55	1,393	4
34°15	1,372	2
34°30	1,366	1
34°50	1,362	1
34°85	1,348	2
35°80	1,316	<1
37°55	1,263	1
38°20	1,245	2
39°15	1,220	1
40°00	1,198	<1

Diagramme DEBYE et SCHERRER de $CuCl_2$, $2CH_3OH$		
$\Theta°$ en 1/100 de degré	d_{hkl}	I/I_0
5°75	7,68	8
8°07	5,49	100
9°70	4,57	10
10°15	4,37	4
11°26	3,94	20
12°10	3,67	16
12°90	3,45	16
13°40	3,32	87
13°85	3,22	6
15°50	2,882	13
15°80	2,829	33
16°28	2,747	15
17°05	2,627	6
18°18	2,468	12
18°75	2,396	18
19°15	2,348	2
19°70	2,285	9
20°40	2,210	3
20°75	2,174	4
21°10	2,139	1
21°50	2,101	1
21°90	2,065	6
22°25	2,034	10
23°20	1,955	1
24°00	1,893	21
24°95	1,826	13
25°35	1,799	1
25°90	1,763	11
26°80	1,708	5
27°20	1,685	10
27°85	1,648	1
28°40	1,619	1
29°10	1,583	1
29°75	1,552	14
30°10	1,536	4
30°70	1,508	4
32°30	1,441	4
33°05	1,412	1
33°90	1,381	2
34°10	1,374	3
35°10	1,339	2
37°10	1,277	2
39°50	1,211	2

La précision sur les mesures des distances entre chaque plan réticulaire hkl se calcule aisément en différenciant la relation de BRAGG. On obtient :

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = | \text{cotg } \Theta | \times | \Delta \Theta |$$

Le pointage des raies de diffraction peut être effectué avec une erreur maximum $\Delta \Theta$ de 5/100 de degré ; c'est-à-dire que : $\Delta \Theta = 0{,}05 \times \frac{\pi}{180}$ radian. L'erreur relative $\frac{\Delta d}{d}$ décroît donc comme la fonction cotg Θ au facteur de proportionnalité près $\Delta \Theta = 0{,}0008$.

De l'ensemble des valeurs données dans les tableaux ci-dessus, nous pouvons relever, comme il est d'usage, les trois raies les plus intenses qui sont les raies caractéristiques des composés :

— Pour $CuCl_2$, CH_3OH :

d_{hkl}	: 7,06	3,13	2,433
I/I_0	: 100	86	44

— Pour $CuCl_2$, $2CH_3OH$:

d_{hkl}	: 5,48	3,32	2,829
I/I_0	: 100	87	33

Nous terminerons cette étude aux rayons X en signalant que nous avons pu vérifier la formation du composé $CuCl_2$, CH_3OH résultant de la fusion non congruente de $CuCl_2$, $2CH_3OH$.

Nous avons opéré de la manière suivante. Le porte-échantillon ayant servi à établir le diagramme DEBYE et SCHERRER de $CuCl_2$, $2CH_3OH$ à la température de + 1° C, est replacé dans la hotte anhydre. Les deux rondelles de « Mylar », enserrant ce solvate, sont décollées et laissées à la température de + 27° C pendant une dizaine de minutes. Le composé qui avait une coloration verte avant la fusion prend, après celle-ci, la coloration vert-jaune. Quand le solvant est évaporé, le porte-échantillon est remonté et le diagramme DEBYE et SCHERRER, établi à la température ordinaire, montre que l'on est en présence de $CuCl_2$, CH_3OH. Nous obtenons, en effet, toutes les raies de diffraction de ce composé telles que nous les avons données ci-dessus et il ne subsiste aucune des raies caractéristiques de $CuCl_2$, 2 CH_3OH.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons précisé la formule des solvates en équilibre avec la solution saturée dans le domaine de températures s'étendant de —18° C à +54,5° C. Entre —18° C et +25,8° C, nous avons isolé $CuCl_2$, $2CH_3OH$ et entre +25,8° C et +54,5° C, $CuCl_2$, CH_3OH. Les études faites par ETARD (1) et par LLOYD, BROWN, GLYNWYN, BONNEL, JONES (2) n'avaient pas permis de mettre en évidence le composé $CuCl_2$, CH_3OH.

D'autre part, l'étude aux rayons X nous a permis de donner les diagrammes DEBYE et SCHERRER caractéristiques des deux solvates.

Enfin, l'étude de la stabilité thermique de $CuCl_2$, 2 CH_3OH nous a permis de remarquer qu'au point de fusion (25,8° C) il y avait formation de deux phases : l'une liquide, l'autre solide. Une étude aux rayons X nous a permis d'identifier cette phase solide à $CuCl_2$, CH_3OH. L'existence du point de transition T observé lors de l'établissement de la courbe de solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol laissait prévoir, d'ailleurs, que le solvate $CuCl_2$, $2CH_3OH$ devait être à fusion non congruente. La solubilité du chlorure cuivrique anhydre en ce point est de 63 g pour 100 g de méthanol anhydre. Si le solvate $CuCl_2$ 2 CH_3OH était à fusion congruente, la solubilité maximum que l'on observerait serait de 210 g de chlorure cuivrique pour 100 g de méthanol anhydre.

CHAPITRE IV

TENSION DE DISSOCIATION DES SOLVATES

Après avoir étudié la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans le méthanol et précisé les formules chimiques des solvates rencontrés au cours de cette étude, il nous a paru intéressant de connaître les tensions de dissociation de ceux-ci en fonction de la température.

Cette étude a été ébauchée par BROWN, GLYNWYN, BONNEL et JONES (2) qui ont mesuré la tension de dissociation de $CuCl_2$, 2 CH_3OH à trois températures différentes.

Les équilibres que nous nous proposons d'étudier sont les suivants :

a) $CuCl_2$, CH_3OH (s) $\rightleftarrows$ $CuCl_2$ (s) + CH_3OH (g)

b) $CuCl_2$, $2CH_3OH$ (s) $\rightleftarrows$ $CuCl_2$ CH_3OH (s) + CH_3OH (g)

Equilibre a

Nous sommes en présence d'un équilibre hétérogène à trois phases, l'une gazeuse, les deux autres solides.

La règle des phases peut être appliquée. La variance du système dans le domaine de température inférieur à la température de fusion (le seul que nous étudierons) sera :

$$V = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

(3 — 1) = nombre de constituants indépendants. C'est le nombre de constituants nécessaires et suffisants pour que l'équilibre soit réalisable.

Le système est univariant. Par conséquent, si nous fixons la température, la pression à l'équilibre sera bien déterminée.

Equilibre b

Nous sommes également en présence d'un équilibre hétérogène à trois phases : deux solides et un gaz. Le solvate $CuCl_2$, $2CH_3OH$ est à fusion non congruente c'est-à-dire qu'à la température de fusion, il donnera nais-

sance à deux phases : une phase solide $CuCl_2$, CH_3OH et une solution alcoolique de chlorure cuivrique anhydre.

La règle des phases nous permet alors de connaître la variance du système suivant le domaine de températures auquel nous opérons.

1 — Lorsque la température est inférieure à la température de fusion :

$$V = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

$(3 - 1)$ = nombre de constituants indépendants.

2 — Lorsque la température est supérieure à la température de fusion, nous avons l'équilibre suivant :

$$CuCl_2, CH_3OH\ (s) + sol^n\ CuCl_2 \text{ dans } CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH\ (g)$$

La variante du système sera :

$$V = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

Dans les deux cas, le système est univariant. Par conséquent, si on fixe la température, la pression à l'équilibre sera elle-même fixée.

3 — Au point de fusion du solvate, nous avons deux équilibres et quatre phases :

$$CuCl_2, 2CH_3OH\ (s) \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH\ (s) + CH_3OH\ (g)$$

$$CuCl_2, 2CH_3OH\ (s) \rightleftarrows sol^n\ CuCl_2 \text{ dans } CH_3OH$$

La variance de ce système sera :

$$V = (4 - 2) + 2 - 4 = 0$$

Par conséquent, la température et la pression sont fixées par le système lui-même et la phase $CuCl_2$, $2CH_3OH$ doit disparaître si on fournit de la chaleur.

MODE OPERATOIRE ET APPAREILLAGE

A — **Préparation des solvates**

Ces préparations sont effectuées dans la hotte anhydre. Elles sont identiques à celles indiquées au chapitre III lorsque nous avons fait l'analyse des solvates.

Cependant, le séchage des composés est poussé jusqu'à obtenir un début de décomposition.

Ainsi, lors de l'étude de la tension de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH, nous avons avant même le début des expériences, une faible proportion de chlorure cuivrique anhydre en présence du solvate. Cela n'est pas gênant, puisque de toute manière, le sel anhydre sera produit lors de la dissociation du solvate. De plus, la tension de dissociation du chlorure cuivrique anhydre est négligeable vis-à-vis de celle du solvate dans le domaine de température où nous avons opéré.

De même, $CuCl_2$, 2 CH_3OH est en présence d'une faible proportion de $CuCl_2$, CH_3OH. Cela n'entraînera pas d'erreurs sur les mesures puisque $CuCl_2$, CH_3OH doit se former lors de la dissociation de $CuCl_2$, 2 CH_3OH.

Nous avons préféré nous placer dans ces conditions car, dans le cas d'un desséchage insuffisant, la présence d'un peu de solution-mère aurait

amené une erreur non négligeable. En effet, nous n'aurions pas mesuré, alors, la tension de dissociation du solvate mais la tension de vapeur de la solution saturée.

B — **Préparation des ampoules**

Il ne pouvait être question d'effectuer l'ensemble de la manipulation dans la hotte anhydre. Il a donc fallu isoler du milieu ambiant les solvates préparés en les plaçant dans de petites ampoules de verre dont le volume était compris entre cinq et dix millilitres. Ces ampoules sont rendues fragiles par amincissement du fond.

L'idéal aurait été de pouvoir faire cristalliser directement dans l'ampoule une solution correspondant à la formule stoechiométrique mais cela est impossible du fait de la fusion non congruente des solvates.

Les ampoules sont donc remplies avec les composés préparés par ailleurs. L'ouverture des ampoules est assez grande (6 à 12 mm de diamètre) pour pouvoir les remplir aisément tout en manipulant dans la hotte anhydre. Le scellement de ces ampoules devenait dès lors délicat et la chaleur nécessaire à celui-ci risquait de décomposer les solvates. Nous avons préféré les fermer avec un petit bouchon de caoutchouc introduit en force. Ce procédé nous a donné toute satisfaction. Les ampoules ainsi préparées sont placées dans un réfrigérateur à —10° C en attendant leur utilisation.

C. — **Préparation des manomètres**

Les manomètres que nous avons utilisés ont la forme d'un tube en « U » rattaché latéralement à un tube vertical où est placée l'ampoule contenant le solvate à étudier, le fond aminci étant tourné vers le haut. Au dessus de celle-ci, on dispose une petite masselotte en acier pesant environ douze grammes et qui servira ultérieurement à la briser.

Le manomètre est scellé par une des branches du tube en « U » à une rampe à vide de type classique. Elle comprend une pompe à palettes donnant un vide primaire, une pompe à diffusion de mercure donnant un vide secondaire et un piège à air liquide. Le vide obtenu dans ces conditions est de l'ordre de 10^{-5} mm. de Hg.

Un petit ballon, contenant du mercure bidistillé, est scellé à l'ensemble au-dessus d'une des branches du manomètre.

On établit le vide dans l'ensemble de l'appareil, et, l'ampoule contenant le solvate étant maintenue à la température de l'air liquide, on distille le mercure dans le manomètre. Cette façon d'opérer a l'avantage d'aboutir à une pression résiduelle égale dans les deux branches du manomètre.

Ceci fait, on brise l'ampoule en soulevant la petite masselotte d'acier au moyen d'un aimant et en la laissant brutalement retomber sur le fond fragile de celle-ci. Pendant cette opération, le vide dynamique est interrompu de façon à éviter des projections lors du bris de l'ampoule.

On rétablit alors le vide dynamique afin d'éliminer l'air présent dans l'ampoule et pour dégazer le produit. On peut admettre qu'à la température

de l'air liquide, seul l'air contenu dans l'ampoule est éliminé car le solvate, à cette température, doit avoir une tension de vapeur négligeable.

Au bout d'une demi-heure, on scelle le manomètre sous vide. Afin de vérifier si le scellement est correct, on vérifie l'égalité des niveaux dans les deux branches manométriques lorsque le composé est à la température de l'air liquide.

Le manomètre, ainsi préparé, est alors prêt pour les mesures.

D — **Mesures**

Le dispositif est celui déjà employé par J.L. BURGAUD (8) et J.C. LECOQ (9).

Le manomètre est entièrement plongé dans un bain d'eau thermostatée contenue dans un récipient dont les parois sont en verre. La circulation d'un liquide réfrigérant (glycol à —30°C) permet d'abaisser la température dans la cuve aux environs de 0°C. Une résistance chauffante, commandée par un thermomètre à contact et un relai, permet de réguler la température à $\pm$ 0,1°C. La lecture de la température est faite au moyen d'un thermomètre gradué en 1/10°C.

Lorsque la température est atteinte, on laisse l'équilibre s'établir. Il est nécessaire d'attendre au moins trois heures avant que la dénivellation du mercure dans les branches du manomètre ne varie plus.

La dénivellation du mercure est mesurée à l'aide d'un cathétomètre permettant d'apprécier le 1/50 mm. Les lectures présentent cependant certaines difficultés : les fils du réticule ont une certaine épaisseur, le ménisque du mercure n'est pas parfaitement régulier et surtout son éclairement amène des reflets gênants difficiles à éliminer. Nous estimons que la précision sur les lectures ne peut guère être supérieure à $\pm$ 0,1 mm. Cela correspond à une erreur relative de 0,5 à 0,2 % aux basses températures et à 0,1 % aux températures supérieures.

Il faut signaler que nous avons dû limiter notre étude à un certain domaine de températures. Nous n'avons pas effectué de mesures au-dessous de 0°C. car un givrage des parois de la cuve rendait celles-ci opaques et empêchait de viser d'une façon correcte la dénivellation du mercure dans le manomètre. Nous étions limités également vers les hautes températures par les dimensions en hauteur du bain thermostaté utilisé, ce qui limitait la hauteur des manomètres qui doivent y être totalement immergés.

E — **Correction des mesures.**

Certaines corrections doivent être apportées aux mesures expérimentales de tensions de dissociation.

Nous pouvons citer : la dépression capillaire du mercure amenant une variation de 0,01 mm., la dilatation du verre, la valeur locale de l'accélération de la pesanteur qui entraînerait une correction de 3.10^{-4} mm. La pression résiduelle du gaz, de l'ordre de 10^{-5} mm. Hg, n'intervient pas puisqu'elle est la même dans les deux branches manométriques.

Mais toutes ces corrections sont négligeables, car il faut tenir compte

uniquement de celles correspondant à des valeurs supérieures à l'erreur commise sur la lecture de la dénivellation du mercure dans le manomètre. Or, celle-ci est déjà de l'ordre de 0,2 %.

La seule correction importante, et la seule dont nous tiendrons compte, est celle relative à la variation de densité du mercure en fonction de la température. Nous calculerons donc la dénivellation du mercure que nous appellerons P_c « corrigée » d'après l'expression :

$$P_c.d_o.g = P.d_t.g$$

où : d_o = densité du mercure à 0°C

d_t = densité du mercure à t°C

P = « P expérimentale » : dénivellation du mercure effectivement mesurée.

g = accélération de la pesanteur.

Cette correction négligeable aux basses températures atteint déjà 0,1 mm. à 30°C, 1 mm. à 60°C, et 2 mm. à 70°C.

RESULTATS.

Que ce soit lors de l'étude de la tension de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH ou lors de celle de $CuCl_2$, $2CH_3OH$, les résultats que nous donnons sont les moyennes de trois valeurs relevées, sur trois manomètres différents, à une même température. Les écarts relevés sont au maximum de 0,2 mm. aux basses températures et de deux millimètres aux hautes températures.

Les tableaux suivants, relatifs aux deux solvates étudiés, rendent compte des températures auxquelles ont été effectuées les mesures, de la densité du mercure (10) et de la dénivellation du mercure « P » à ces mêmes températures. Nous indiquons également les valeurs de « P_c », dénivellation corrigée. Toutefois, nous signalons que, dans le tableau relatif aux pressions mesurées lors de la dissociation

$$CuCl_2,\ 2CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH + CH_3OH$$

les valeurs données pour les températures supéreures à 25,8°C se rapportent, en fait, à une solution saturée de chlorure cuivrique dans le méthanol en présence de $CuCl_2$, CH_3OH.

Tension de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH
$CuCl_2,\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$

température °C	densité du Hg	« P » expérimentale mm. Hg	« P » corrigée mm. Hg
9,4	13,573	12,69	12,67
10,1	13,570	12,69	12,67
15,05	13,558	13,22	13,18
20,0	13,546	14,00	13,95
25,0	13,534	15,20	15,13
30,1	13,521	17,53	17,43

35,1	13,509	20,23	20,10
40,1	13,497	24,44	24,26
45,1	13,485	30,60	30,35
50,1	13,473	40,50	40,14
55,0	13,460	52,50	51,98
59,8	13,448	67,50	66,77
65,15	13,436	107,00	105,75
70,0	13,424	145,00	143,17
75,05	13,412	190,60	188,03

Tension de dissociation de $CuCl_2$, $2CH_3OH$

$CuCl_2, 2CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH + CH_3OH$

température °C	densité du Hg	« P » expérimentale mm. Hg	« P » corrigée mm. Hg
0,2	13,595	17,56	17,56
3,8	13,585	24,53	24,51
4,8	13,583	25,52	25,50
7,7	13,576	30,84	30,80
10,7	13,569	37,97	37,89
15,0	13,558	51,44	51,30
15,4	13,557	51,95	51,80
19,0	13,548	67,86	67,63
21,3	13,543	77,55	77,26
23,1	13,539	86,03	85,67
24,2	13,536	90,59	90,20
25,2	13,534	97,31	96,87
25,4	13,533	98,00	97,56
25,8	13,532	100,83	100,36
26,8	13,530	106,21	105,69
27,8	13,527	113,59	113,02
29,0	13,524	118,49	117,88
31,3	13,518	135,57	134,81
33,1	13,514	147,04	146,17
33,6	13,513	152,89	151,97
34,8	13,510	162,56	161,54
40,3	13,497	213,49	211,95

A titre indicatif, nous donnons ci-dessous les tensions des vapeurs de l'alcool méthylique pur (10).

Tension de vapeur de CH_3OH pur	
température °C	Pression mm. Hg
0	29,6
10	54,7
20	96,0
30	160,0
40	260,5
50	406
60	625
70	927
80	1.338

Notons que les seules valeurs de tensions de dissociation connues jusqu'à présent ont été fournies par LLYOD, BROWN, GLYNWYN, BONNEL, JONES (2) et sont relatives uniquement au solvate $CuCl_2$, $2CH_3OH$. Nous donnons ces valeurs ci-dessous.

$CuCl_2$, $2CH_3OH$	
température °C	Pression mm. Hg
10	36
15	50,7
20	68,0

On remarquera que ces valeurs sont très proches de celles que nous avons relevées à propos de ce même solvate. La technique utilisée par ces auteurs était différente de la nôtre puisqu'ils ont appliqué la méthode du « courant gazeux » décrite par WEISSBERGER (11).

ETUDE DES COURBES DE TENSION DE DISSOCIATION DES SOLVATES

Nous avons tracé, en fonction de la température, les courbes exprimant la tension de dissociation des systèmes

$CuCl_2$, $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$ (1)

et $CuCl_2$, $2CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2$, $CH_3OH + CH_3OH$ (2)

Il est à noter que la courbe relative au système (2) ne présente apparemment pas de point anguleux pour la température 25,8°C. qui est la température de fusion de $CuCl_2$, $2\,CH_3OH$. En effet, au moment de la fusion, l'énergie de liaison dans le cristal diffèrera peu en intensité de l'éner-

gie de liaison $CuCl_2$ — CH_3OH dans la solution saturée. C'est un phénomène général qui doit se vérifier d'autant mieux si on a affaire à un composé particulièrement peu stable. C'est le cas de $CuCl_2$, 2 CH_3OH dont la température de fusion est peu élevée. De plus, à la température ordinaire, il est efflorescent ou hygroscopique suivant le milieu ambiant dans lequel il est placé : Efflorescent dans une atmosphère desséchante où il régénère très rapidement le chlorure de cuivre anhydre, hygroscopique dans l'air ambiant où il se transforme en quelques minutes en chlorure cuivrique dihydraté. Les molécules de méthanol doivent donc être assez faiblement liées à la molécule $CuCl_2$ dans le cristal, ce qui se traduit par une forte tension de dissociation du solvate.

D'après WEISSBERGER (12), il est possible d'exprimer la tension de dissociation d'un composé sous une autre forme.

Dans un système en équilibre de la forme :

$$A_{(s)} \rightleftarrows B_{(s)} + C_{(g)}$$

la tension de dissociation du composé A, exprimée en fonction de la température suit une loi de la forme :

$$\text{Log}_{10} P_{\text{mm Hg}} = a + \frac{b}{T} \qquad \text{(équation d'ANTOINE)}$$

$$\text{Log}_{10} P_{\text{mm Hg}} = a + \frac{b}{T} + c \, \text{Log}_{10} T \quad \text{(équation de RANKINE)}$$

Ces expressions peuvent se déduire par intégration de l'équation de VAN't HOFF :

$$\frac{d \, \text{Log} \, K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2}$$

où ΔH_0 est l'enthalpie standard de réaction.

Cependant, nous ne savons pas si ΔH_0 est indépendant ou non de la température. Il faut donc envisager les deux possibilités.

1 — ΔH_0 **est indépendant de la température.**

L'intégration de l'équation de VAN't HOFF conduit à :

$$\text{Log} \, K_p = - \frac{\Delta H_0}{RT} + \text{Cte}$$

qui est de la forme :

$$\text{Log} \, K_p = A + \frac{B}{T}$$

où A et B sont des constantes.

Or, nous sommes en présence des équilibres :

a) $CuCl_2, 2CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH_{(s)} + CH_3OH_{(g)}$

b) $CuCl_2, CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_{2(s)} + CH_3OH_{(g)}$

Dans l'un et l'autre cas nous avons $K_p = P_{CH3OH}$.

Par conséquent :

$$\text{Log } P = A + \frac{B}{T} \text{ (équation d'ANTOINE)}$$

2 — ΔH_o **est fonction de la température.**

En supposant que ΔH_o est de la forme :

$$\Delta H_o = \Delta H + aT$$

l'équation de VAN't HOFF devient :

$$\frac{d \text{ Log } K_p}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} + \frac{a}{RT}$$

Son intégration conduit à :

$$\text{Log } K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{a}{R} \text{ Log } T + Cte$$

qui est de la forme :

$$\text{Log } K_p = A + \frac{B}{T} + C \text{ Log } T$$

Et, dans les cas particuliers qui nous occupent, on aura :

$$\text{Log } P = A + \frac{B}{T} + C \text{ Log } T \text{ (équation de RANKINE).}$$

Nous allons donc rechercher les expressions mathématiques permettant de calculer $\text{Log}_{10} P_{mm\ Hg}$ en fonction de la température T pour chacun des systèmes :

$CuCl_2, CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_{2(s)} + CH_3OH_{(g)}$

et $CuCl_2, 2CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH_{(s)} + CH_3OH_{(g)}$

Les valeurs numériques des constantes A, B, C sont établies avec une précision suffisante pour que l'erreur commise sur la valeur calculée de $\text{Log}_{10} P$ soit du même ordre de grandeur que celle commise à partir des données expérimentales. Or, nous avons montré que la précision des mesures de pression était de l'ordre de 0,1 %. On en déduit que les valeurs de $\text{Log}_{10} P$ peuvent être données à $\pm$ 0,001 unité près.

A — **Tension de dissociation :**

$$\mathbf{CuCl_2, CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH}$$

Nous avons tracé la courbe $Log_{10}P_{mm\ Hg}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Ce n'est pas une droite et nous pouvons en conclure que l'enthalpie standard de réaction n'est pas constante dans l'intervalle de température considéré. Nous avons vérifié alors que la fonction était de la forme :

$$Log_{10}P_{mm\ Hg} = A + \frac{B}{T} + C\ Log\ T$$

Si on choisit trois points particuliers de la courbe expérimentale :

1. $t° = 9,4$ $\quad T° = 282,55$ $\quad Log_{10}\ T = 2,45109$
   $P_{exp} = 12,67mm\ Hg$ $\quad Log_{10}P_{mm\ Hg} = 1,10278$

2. $t° = 30,1$ $\quad T° = 303,25$ $\quad Log_{10}\ T = 2,48180$
   $P_{exp} = 17,43mm\ Hg$ $\quad Log_{10}P_{mm\ Hg} = 1,24130$

3. $t° = 75,05$ $\quad T° = 348,20$ $\quad Log_{10}\ T = 2,54183$
   $P_{exp} = 188,03mm\ Hg$ $\quad Log_{10}P_{mm\ Hg} = 2,27423$

La résolution du système :

$$1,10278 = A + \frac{B}{282,55} + Cx2,45109$$

$$1,24130 = A + \frac{B}{303,25} + Cx2,48180$$

$$2,27423 = A + \frac{B}{348,20} + Cx2,54183$$

conduit aux valeurs suivantes des constantes :

$A = -390,751$ $\quad B = 16689$ $\quad C = 135,772$

Le tableau suivant montre que les valeurs de $Log_{10}P$ calculées à partir de la formule :

$$Log_{10}P_{mm\ Hg} = -390,751 + \frac{16689}{T} + 135,772\ Log_{10}T$$

sont concordantes avec les données expérimentales.

Tenson de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH $CuCl_2$, $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$			
T° K	$\frac{1}{T} \times 10^{-6}$	$Log_{10} P_{mm\ Hg}$ expérimental	$Log_{10} P_{mm\ Hg}$ calculé
282,55	3539	1,103	1,103
283,25	3530	1,103	1,103
288,20	3469	1,120	1,113
293,15	3411	1,144	1,140
298,15	3354	1,180	1,182
303,25	3297	1,241	1,241
308,25	3244	1,303	1,312
313,25	3192	1,385	1,397
318,25	3142	1,482	1,484
323,25	3093	1,603	1,602
328,15	3047	1,716	1,718
332,95	3003	1,824	1,842
338,30	2955	2,024	1,988
343,15	2914	2,156	2,134
348,20	2871	2,274	2,274

B — **Tension de dissociation :**

$CuCl_2$, 2 $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2$, $CH_3OH + CH_3OH$.

Nous avons tracé la courbe $Log_{10} P_{mm\ Hg}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous avons obtenu une première droite pour les températures comprises entre 0,2° C et 25,8° C (température de fusion de $CuCl_2$, 2 CH_3OH), raccordée à une autre droite dont la pente est différente de la première dans l'intervalle de températures s'étendant de 25,8° C à 40,3° C.

Nous avons remarqué que dans ce système de coordonnées le point de décomposition de $CuCl_2$, 2 CH_3OH (à la température de 25,8° C) est parfaitement visible alors qu'il ne l'était pas lorsque nous avons tracé la courbe $P_{mm\ Hg} = f_{(t)}$.

Dans le cas présent, nous pouvons dire que l'enthalpie standard de réaction est constante dans l'intervalle de températures considéré.

Nous avons vérifié que la fonction $Log_{10} P_{mm\ Hg}$ était de la forme : $Log_{10} P = A + \frac{B}{T}$ dans chacun des intervalles de températures 0,2 — 25,8° C et 25,8 — 40,3° C.

1° — Dans l'intervalle 0,2 — 25,8° C, nous avons choisi les points expérimentaux suivants :

1. $t° = 4{,}8$ $\quad T° = 277{,}95$
   $P_{exp} = 25{,}5$ mm Hg $\quad \log_{10} P_{mm\ Hg} = 1{,}40654$
2. $t° = 25{,}8$ $\quad T° = 298{,}95$
   $P_{exp} = 100{,}36$ mm Hg $\quad \log_{10} P_{mm\ Hg} = 2.00156$

La résolution du système :

$$2{,}00156 = A + \frac{B}{298{,}95}$$

$$1{,}40654 = A + \frac{B}{277{,}95}$$

conduit aux valeurs suivantes des constantes :

$A = 9{,}869 \qquad B = -2351{,}86$

Le tableau suivant montre que les valeurs de $\log_{10} P$ calculées à partir de la formule :

$$\log_{10} P_{mm\ Hg} = 9{,}869 - \frac{2351{,}86}{T}$$

sont concordantes avec les données expérimentales.

Tension de dissociation de $CuCl_2$, 2 CH_3OH
$CuCl_2$, 2 $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2$, $CH_3OH + CH_3OH$

T° K	$\frac{1}{T} \times 10^{-6}$	$\log_{10} P_{mm\ Hg}$ expérimental	$\log_{10} P_{mm\ Hg}$ calculé
273,35	3658	1,244	1,266
276,95	3610	1,389	1,379
277,95	3598	1,406	1,407
280,85	3561	1,488	1,494
283,85	3523	1,578	1,583
288,15	3470	1,710	1,708
288,55	3465	1,714	1,720
292,15	3423	1,830	1,818
294,45	3396	1,888	1,882
296,25	3375	1,933	1,931
297,35	3363	1,955	1,959
298,35	3352	1,986	1,985
298,55	3350	1,989	1,990
298,95	3345	2,002	2,002

2° — L'étude dans l'intervalle 25,8 - - 40,3° C est moins intéressant puisque dans ce domaine de températures le solvate $CuCl_2$, 2 CH_3OH n'existe plus et que nous avons affaire, en fait, à une solution de chlorure cuivrique dans le méthanol en présence de $CuCl_2$, CH_3OH.

Néanmoins, nous avons vérifié que la fonction $Log_{10}\ P_{mm\ Hg}$ était de la forme $Log_{10}\ P = A + \frac{B}{T}$

Nous avons choisi les points expérimentaux suivants :

1. $t° = 25,8$ $\quad T° = 298,95$
   $P_{exp} = 100,36$ $\quad Log_{10}\ P_{mm\ Hg} = 2,00156$
2. $t° = 40,3$ $\quad T° = 313,45$
   $P_{exp} = 211,955$ $\quad Log_{10}\ P_{mm\ Hg} = 2,32623$

La résolution du système :

$$2,32623 = A + \frac{B}{313,45}$$

$$2,00156 = A + \frac{B}{298,95}$$

conduit aux valeurs suivantes des constantes :

$$A = 9,008 \qquad B = -2094,64$$

Le tableau suivant montre que les valeurs de $Log_{10}\ P$ calculées à partir de la formule :

$$Log_{10}\ P_{mm\ Hg} = 9,008 - \frac{2094,64}{T}$$

sont concordantes avec les données expérimentales.

T° K	$\frac{1}{T} \times 10^{-6}$	$Log_{10}\ P_{mm\ Hg}$ expérimental	$Log_{10}\ P_{mm\ Hg}$ calculé
298,95	3345	2,001	2,001
299,95	3334	2,024	2,024
300,95	3323	2,053	2,047
302,15	3310	2,071	2,074
304,45	3285	2,129	2,127
306,25	3265	2,165	2,169
306,75	3260	2,181	2,179
307,95	3247	2,208	2,206
313,45	3190	2,326	2,326

CHAPITRE V

CALCUL DES PRINCIPALES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

de $CuCl_2$, CH_3OH
et de $CuCl_2$, 2 CH_3OH

Dans le chapitre précédent, nous avons mesuré, en fonction de la température, les tensions de dissociation des systèmes :

$$CuCl_2,\ CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_{2\ (s)} + CH_3OH_{(g)}$$

et $$CuCl_2,\ 2\ CH_3OH_{(s)} \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH_{\ (s)} + CH_3\ OH_{(g)}$$

A partir de ces résultats expérimentaux, nous nous sommes proposé de calculer un certain nombre de grandeurs thermodynamiques caractéristiques de chacun des solvates. Il nous a semblé intéressant d'effectuer ces calculs car, à la lecture des tables de grandeurs thermodynamiques, nous nous sommes aperçu du manque de données dont on dispose à propos d'un très grand nombre de composés, mis à part le cas de quelques hydrates.

Au cours de ces calculs, nous emploierons l'état standard suivant :

1) — **Pour les solides :** Etat stable à 25° C, sous une pression de une atmosphère.

2) — **Pour le méthanol :** méthanol gazeux à 25° C et sous une perssion de une atmosphère.

Les fonctions thermodynamiques des réactions :

$$CuCl_2,\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

et $$CuCl_2,\ 2\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH + CH_3OH$$

seront donc calculées en prenant pour état de référence standard le méthanol en phase gazeuse à 25° C, sous une pression de une atmosphère.

Par conséquent, l'expression de la variation d'énergie libre standard des réactions ci-dessus s'exprimera par :

$$\Delta G = -\ RT\ \mathrm{Log}\ K_p = -\ RT\ \mathrm{Log}\ \frac{(P_{atm})}{(1)}$$

Dans les calculs des fonctions thermodynamiques de formation des solvates, nous prendrons les valeurs relatives à la formation du méthanol à l'état gazeux à 25° C et sous une pression de une atmosphère.

— **Tableau des symboles employés**

ΔG°_{r} — variation d'énergie libre standard de réaction.

ΔG°_{f} — variation d'énergie libre standard de formation.

ΔH°_{r} — variation d'enthalpie standard de réaction.

ΔH°_{f} — variation d'enthalpie standard de formation.

ΔS°_{r} — variation d'entropie standard de réaction.

ΔS°_{f} — variation d'entropie standard de formation.

K_p — constante d'équilibre.

R — constante des gaz parfaits = 1,987 cal/degré/mole.

T — température en degrés Kelvin = t°C + 273,15.

P — pression partielle de CH_3OH exprimée en atmosphère.

Log = Log_{10} x 2,30258.

Les équilibres auxquels nous avons affaire sont des équilibres hétérogènes à trois phases : deux solides et un gaz. La règle des phases, appliquée à chacun de ces équilibres, nous indique que le système est invariant pour une température fixée et, par conséquent, la pression est déterminée pour chaque température.

Nous pouvons appliquer la loi d'action de masse à de tels équilibres. Puisqu'il existe une phase gazeuse, nous utiliserons la contante K_p relative aux pressions partielles P.

Nous savons que pour une réaction équilibrée :

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows mM + nN + \ldots$$

on peut écrire :

$$K_p = \frac{P^{m}_{M} \times P^{n}_{N} \times \ldots}{P^{a}_{A} \times P^{b}_{B} \times \ldots}$$

où K_p n'est fonction que de la température.

Dans le cas particulier des équilibres qui nous occupent :

$$K_p = P_{CH3OH}$$

I — VARIATION D'ENERGIE LIBRE STANDARD DE LA REACTION.

La variation d'énergie libre standard ΔG°_{r} est la variation d'énergie libre quand des composés, A, B, etc... réagissent dans leur état standard pour donner des composés M, N, etc... dans leur état standard. Cette grandeur ΔG°_{r} est reliée à la constante K_p par l'expression :

$$\Delta G^{\circ}_{r} = - RT \text{ Log } K_p$$

Puisque nous sommes loin des conditions critiques, nous assimilerons

le méthanol à un gaz parfait et sa pression partielle n'est autre, alors, que la pression totale mesurée expérimentalement puisqu'il n'intervient qu'une seule phase gazeuse.

Dans les tableaux ci-dessous, nous avons indiqué : la température en degré centésimaux et en degrés Kelvin, la pression en millimètres de mercure et en atmosphères, K_p, Log K_p, la valeur de ΔG°_r et l'erreur relative commise sur ΔG°_r.

Le calcul nous montre que cette erreur relative est :

$$\frac{d(\Delta G^\circ_r)}{\Delta G^\circ_r} = \frac{dT}{T} + \frac{d(\text{Log } K_p)}{\text{Log } K_p}$$

mais puisque Log K_p = Log P, nous avons :

$$\frac{d(\Delta G^\circ_r)}{\Delta G^\circ_r} = \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P.\ \text{Log } P}$$

avec $dT = 0{,}1°C$ et $dP = 0{,}15$ mm Hg

ΔG°_r $CuCl_2$, $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$						
t°C	T°K	$P_{mm\ Hg}$	$K_p = P_{atm}$	LogK_p = Log P	ΔG°_r cal	$\frac{d(\Delta G^\circ_r)}{\Delta G^\circ_r}$
9°4	282°55	12,67	10^{-5}.1667	—4,09412	2299	0,32 %
10°1	283,25	12,67	10^{-5}.1667	—4,09412	2304	0,32 %
15°05	288,20	13,18	10^{-5}.1734	—4,05473	2282	0,31 %
20°0	293,15	13,95	10^{-5}.1835	—3,99811	2329	0,30 %
25°0	298,15	15,13	10^{-5}.1991	—3,91653	2320	0,28 %
30°1	303,25	17,43	10^{-5}.2293	—3,77531	2275	0,26 %
35°1	308,25	20,10	10^{-5}.2645	—3,63248	2225	0,24 %
40°1	313,25	24,26	10^{-5}.3192	—3,44452	2144	0,21 %
45°1	318,25	30,55	10^{-5}.3993	—3,22062	2037	0,18 %
50°1	323,25	40,14	10^{-5}.5281	—2,94095	1889	0,15 %
55°0	328,15	51,98	10^{-5}.6840	—2,68253	1749	0,14 %
59°8	332,95	66,77	10^{-5}.8785	—2,43208	1609	0,12 %
65°15	338,30	105,75	10^{-4}.1391	—1,97227	1326	0,10 %
70°0	343,15	143,17	10^{-4}.1884	—1,66930	1138	0,09 %
75°05	348,20	188,03	10^{-4}.2474	—1,39674	966	0,08 %

ΔG°_r $CuCl_2$, 2 $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2$, $CH_3OH + CH_3OH$						
t°C	T°K	$P_{mm\ Hg}$	$K_p = P_{atm}$	LogK = Log P	ΔG°_r cal	$\frac{d(\Delta G^\circ_r)}{\Delta G^\circ_r}$
0°2	273°35	17,56	10^{-5}.2310	—3,76779	2046	0,26 %
3°8	276,95	24,51	10^{-5}.3225	—3,43411	1890	0,21 %
4°8	277,95	25,50	10^{-5}.3355	—3,39460	1875	0,21 %

7°7	280,85	30,80	$10^{-5}.4053$	—3,20558	1789	0,19 %
10°7	283,85	37,90	$10^{-5}.4986$	—2,99843	1691	0,17 %
15°0	288,15	51,30	$10^{-5}.6750$	—2,69554	1543	0,14 %
15°4	288,55	51,80	$10^{-5}.6816$	—2,68580	1540	0,15 %
19°0	292,15	67,63	$10^{-5}.8899$	—2,41914	1404	0,13 %
21°3	294,45	77,26	$10^{-4}.1016$	—2,28663	1338	0,12 %
23°1	296,25	85,67	$10^{-4}.1127$	—2,18295	1285	0,11 %
24°2	297,35	90,20	$10^{-4}.1187$	—2,13108	1259	0,11 %
25°2	298,35	96,87	$10^{-4}.1275$	—2,05956	1221	0,11 %
25°4	298,55	97,56	$10^{-4}.1284$	—2,05252	1218	0,11 %
25°8	298,95	100,36	$10^{-4}.1320$	—2,02489	1203	0,11 %

Nous remarquons que les valeurs de ΔG°_r sont positives. Par conséquent, le solvate $CuCl_2$, CH_3OH est thermodynamiquement stable dans l'intervalle de températures considéré : 9,4°C, à 75,05°C. Il en est de même pour le solvate $CuCl_2$, $2CH_3OH$ entre 0,2°C et 25,8°C.

On remarque également que ΔG°_r décroît lorsque la température augmente. Nous avons tracé les diagrammes exprimant ΔG°_r en fonction de la température. La variation d'énergie libre standard de la réaction de dissociation de $CuCl_2$, $2\,CH_3OH$ est une fonction linéaire de la température T.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne la réaction de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH : ΔG°_r reste sensiblement constant entre 9,4°C et 25°C avant de décroître en fonction de la température. A partir de 60°C, ΔG°_r devient sensiblement une fonction linéaire de la température.

II — VARIATION D'ENERGIE LIBRE STANDARD DE FORMATION DES SOLVATES.

L'énergie libre standard de la réaction est égale à la différence entre les énergies libres standards de formation des produits résultants et celles des produits réagissants.

Si on considère la réaction de dissociation :

$$CuCl_2,\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

on a :

$$\Delta G^\circ_r = \underset{(CuCl_2)}{\Delta G^\circ_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta G^\circ_f} - \underset{(CuCl_2,\ CH_3OH)}{\Delta G^\circ_f}$$

et la réaction de dissociation :

$$CuCl_2,\ 2\,CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH + CH_3OH$$

nous conduit à écrire :

$$\Delta G^\circ_r = \underset{(CuCl_2,\ CH_3OH)}{\Delta G^\circ_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta G^\circ_f} - \underset{(CuCl_2,\ 2CH_3OH)}{\Delta G^\circ_f}$$

L'énergie libre standard de formation de $CuCl_2$ à 25°C a été calculée

par SCHUKAREV et ORANSKAYA (13). Selon ces auteurs, $\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2)}$ = — 31,4 kcal./mole.

Les tables du N.B.S. (14) donnent la valeur de l'énergie libre standard de formation du méthanol à la même température : ΔG°_f = — 38,69 kcal./mole.

D'autre part, nous avons calculé précédemment la variation d'énergie libre standard des réactions de dissociation des solvates à 25°C. Les résultats étaient les suivants :

ΔG°_r = 2,32 kcal/mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2, CH_3OH$

ΔG°_r = 1,22 kcal./mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2, 2\ CH_3OH$

Par conséquent, la variation d'énergie libre standard de formation du solvate : $CuCl_2, CH_3OH$ sera égale à :

$$\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)} = -31,4 - 38,69 - 2,32$$

Soit :

$$\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)} = -72,4 \text{ kcal./mole}$$

Cette valeur de $\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)}$ nous permet de calculer la variation d'énergie libre standard de formation de $CuCl_2, 2CH_3OH$.

$$\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -72,4 - 38,69 - 1,22$$

Soit :

$$\Delta G^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -112,3 \text{ kcal./mole}$$

III — VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD DE REACTION.

Nous avons vu que l'énergie libre de la réaction est reliée à la constante K_p par l'expression :

$$\text{Log } K_p = -\frac{\Delta G^\circ_r}{RT}$$

En dérivant cette expression par rapport à T et en appliquant la relation de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ_r}{T}\right)_p}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ_r}{T^2}$$

on obtient l'équation de VAN't HOFF :

$$\frac{d\text{Log } K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_r}{RT^2}$$

ΔH°_r est la variation d'enthalpie standard de la réaction. C'est la variation d'enthalpie (ou chaleur de réaction à pression constante) de la réaction lorsque les substances initiales réagissent dans leur état standard pour donner les substances finales dans leur état standard.

L'intégration de l'équation de VAN't HOFF sera aisée si ΔH°_r est constante dans l'intervalle de températures considéré. Or, lors de l'étude des tensions de dissociation des solvates, nous avons montré que ΔH°_r est constante quand il s'agit de la réaction de dissociation de $CuCl_2$, $2CH_3OH$ (ΔH°_r est indépendant de la température). Par contre, nous avons vu que lors de la réaction de dissociation $CuCl_2$, $2\ CH_3OH$ (ΔH°_r est indépendant de la température). Par contre, nous avons vu que lors de la réaction de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH, ΔH°_r n'était pas constante dans l'intervalle de températures considéré mais était une fonction linéaire de celle-ci : $\Delta H^\circ_r = \Delta H_r + aT$.

Nous allons donc envisager séparément les deux réactions.

A — **Variation d'enthalpie standard de la réaction**

$$CuCl_2,\ 2\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH + CH_3OH$$

Dans ce cas ΔH°_r est indépendant de la température et l'intégration de l'équation de VAN't HOFF nous conduit à :

$$\text{Log } K_p = \frac{\Delta H^\circ_r}{RT} + \text{Cte}$$

Nous avons donc deux moyens de calculer ΔH°_r :

— soit porter Log K_p en fonction de $\frac{1}{T}$ et on obtiendra une droite de pente $\frac{-\Delta H^\circ_r}{R}$

— soit intégrer entre deux températures T_1 et T_2, ce qui conduit à :

$$\text{Log } \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \text{Log } \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Donc :

$$\Delta H^\circ_r = R\ \text{Log } \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Nous retiendrons les deux valeurs expérimentales suivantes :

$\text{Log } K_2 = \text{Log } P_2 = -2{,}02489 \qquad T_2 = 298{,}95°K$

$\text{Log } K_1 = \text{Log } P_1 = -3{,}39460 \qquad T_1 = 277{,}95°K$

Le calcul numérique conduit à :

$$\Delta H°_r = 10{,}76 \text{ kcal./mole}$$

La précision sur la valeur de $\Delta H°_r$ sera fournie en prenant la dérivée logarithmique de l'expression :

$$\Delta H°_r = R \text{ Log } \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

On obtient :

$$\frac{d(\Delta H°_r)}{\Delta H°_r} = \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} - \frac{d(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} + \frac{d \text{ Log } \frac{K_2}{K_1}}{\text{Log } \frac{K_2}{K_1}}$$

Or : $K_p = P \qquad dT_1 = dT_2 \qquad \text{et} \qquad dP_1 = dP_2$

Donc finalement :

$$\frac{d(\Delta H°_r)}{\Delta H°_r} = dT \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) + dP \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right) . \text{ Log } \frac{P_1}{P_2}$$

On a établi par ailleurs que : $dP = 0{,}15$ mm Hg et $dT = 0{,}1°K$. Le calcul montre que la précision est d'environ 0,7 %.

Par conséquent :

$$\boxed{\Delta H°_r = 10{,}76 \pm 0{,}07 \text{ kcal/mole}}$$

Remarque :

Nous avons montré, au chapitre précédent, que la tension de dissociation de $CuCl_2, 2\,CH_3OH$ était convenablement représentée, en fonction de la température, par l'expression :

$$\text{Log}_{10} P_{\text{mm Hg}} = 9{,}869 - \frac{2351{,}86}{T}$$

En exprimant P en atmosphères et en utilisant les logarithmes népériens, l'expression devient :

$$\text{Log } P = 16{,}073 - \frac{5409{,}28}{T}$$

Nous avons également montré que nous pouvions identifier cette fonction à la fonction intégrée de l'équation de VAN't HOFF, c'est-à-dire à :

$$\text{Log } K_p = \text{Log } P = -\frac{\Delta H^\circ_r}{RT} + \text{Cte}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$-\frac{\Delta H^\circ_r}{RT} = -\frac{5409{,}28}{T}$$

On en déduit immédiatement que :

$$\Delta H^\circ_r = 10{,}75 \text{ kcal./mole}$$

Ce mode de calcul permet donc d'aboutir à un résultat identique à celui obtenu précédemment.

B — **Variation d'enthalpie standard de la réaction**

$$CuCl_2, CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

Nous avons montré, au chapitre précédent, que ΔH°_r était, dans ce cas, fonction de la température et nous avons établi une relation permettant de connaître la tension de dissociation de $CuCl_2, CH_3OH$ en fonction de la température et traduisant convenablement les valeurs expérimentales :

$$\text{Log}_{10} P_{\text{m m Hg}} = -390{,}751 + \frac{16689}{T} + 135{,}772 \text{ Log}_{10} T$$

En utilisant les logarithmes népériens et en exprimant P en atmosphères, l'expression devient :

$$\text{Log } P = -906{,}37 + \frac{38428}{T} + 135{,}77 \text{ Log } T \qquad (a)$$

Or, cette relation avait été établie par intégration de l'équation de VAN't HOFF en considérant $\Delta H^\circ_r = \Delta H_r + aT$, ce qui conduisait à une expression de la forme :

$$\text{Log } K_p = \text{Log } P = -\frac{\Delta H_r}{RT} + \frac{a}{R} \text{Log } T + \text{Cte} \qquad (b)$$

En identifiant terme à terme les relations (a) et (b) nous pouvons écrire :

$$-\frac{\Delta H_r}{RT} = \frac{38428}{T} \quad \text{et} \quad \frac{a}{R} = 135{,}77$$

Par conséquent, la variation d'enthapie standard de la réaction de dissociation de $CuCl_2, CH_3OH$ sera exprimée en fonction de la température par l'expression :

$$\Delta H^\circ_r = -76363 + 270\ T$$

Nous calculerons ΔH°_r à 25°C, seule valeur qui soit intéressante pour la suite des calculs des fonctions thermodynamiques.

On obtient $\boxed{\Delta H^\circ_r = 4{,}14 \text{ kcal./mole à } 25^\circ C}$

IV — VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DES SOLVATES.

Connaissant la variation d'enthalpie standard de réaction de dissociation des solvates, nous pouvons calculer la variation d'enthalpie standard de formation de ceux-ci.

En effet, si on considère la réaction de dissociation :

$$CuCl_2, CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

on a :

$$\Delta H^\circ_r = \underset{(CuCl_2)}{\Delta H^\circ_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} - \underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f}$$

et la réaction de dissociation :

$$CuCl_2, 2\,CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH + CH_3OH$$

nous conduit à écrire :

$$\Delta H^\circ_r = \underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} + \underset{(CuCl_2, 2CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f}$$

L'enthalpie standard de formation de $CuCl_2$ à 25°C a été calculée par SCHUKAREV et ORANSKAYA (13). Selon ces auteurs, $\underset{(CuCl_2)}{\Delta H^\circ_f} = -41{,}2$ kcal./mole.

Les tables du N.B.S. (14) donnent la valeur de l'enthalpie standard de formation du méthanol gazeux à 25°C.

$$\underset{(CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} = -48{,}08 \text{ kcal./mole.}$$

Enfin, nous avons calculé précédemment la variation d'enthalpie standard des réactions de dissociation des solvates à 25°C. Les résultats étaient les suivants :

$\Delta H^\circ_r = 4{,}14$ kcal./mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2, CH_3OH$

$\Delta H^\circ_r = 10{,}76$ kcal./mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2, 2CH_3OH$

Par conséquent, la variation d'enthalpie standard de formation de $CuCl_2, CH_3OH$ sera égale à :

$$\underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} = -41{,}2 - 48{,}08 - 4{,}14$$

Soit : $\boxed{\underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta H^\circ_f} = -93{,}42 \text{ kcal./mole}}$

La valeur de $\Delta H^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)}$ nous permet le calcul de la variation d'enthalpie standard de formation de $CuCl_2, 2CH_3OH$

$$\Delta H^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -93{,}42 - 48{,}08 - 10{,}76$$

Soit : $\boxed{\Delta H^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -152{,}26 \text{ kcal./mole}}$

V — VARIATION D'ENTROPIE STANDARD DE REACTION.

Connaissant les variations d'énergie libre et d'enthalpie standards qui accompagnent les réactions de dissociation des solvates, nous pouvons calculer la variation d'entropie standard de ces réactions.

En effet, on sait que :

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T.\Delta S^\circ_r$$

A — **Variation d'entropie standard de la réaction**

$$CuCl_2, CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

Elle est calculée à partir des données suivantes :

$\Delta G^\circ_r = 2{,}30$ kcal./mole à 25°C
$\Delta H^\circ_r = 4{,}14$ kcal./mole à 25°C

On obtient :

$$\Delta S^\circ_r = \frac{\Delta H^\circ_r - \Delta G^\circ_r}{T} = \frac{4{,}14 - 2{,}30}{298{,}15} = 0{,}00617$$

$\Delta S^\circ_r = 6{,}17$ cal./degré/mole

L'erreur commise sur la valeur de ΔS°_r est obtenue à partir de l'expression :

$$\frac{d(\Delta S^\circ_r)}{\Delta S^\circ_r} = \frac{d(\Delta H^\circ_r) - d(\Delta G^\circ_r)}{\Delta H^\circ_r - \Delta G^\circ_r} + \frac{dT}{T}$$

On a calculé par ailleurs $d(\Delta H^\circ_r)$ et $d(\Delta G^\circ_r)$. On en déduit que la précision est de l'ordre de 1 %.

Ainsi : $\boxed{\Delta S^\circ_r = 6{,}17 \pm 0{,}06 \text{ cal./degré/mole}}$

B — **Variation d'entropie standard de la réaction**

$$CuCl_2, 2\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH + CH_3OH$$

Dans ce cas, les données sont les suivantes :

$\Delta G°_r = 1{,}22$ kcal./mole à 25°C

$\Delta H°_r = 10{,}76$ kcal./mole à 25°C

$$\Delta S°_r = \frac{\Delta H°_r - \Delta G°_r}{T} = \frac{10{,}76 - 1{,}22}{298{,}15} = 0{,}03199$$

Comme dans le cas du calcul de la variation d'entropie standard de la réaction de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH la précision est de l'ordre de 1 %.

Ainsi : $\boxed{\Delta S°_r = 32{,}0 \pm 0{,}3 \text{ cal./degré/mole}}$

VI — VARIATION D'ENTROPIE STANDARD DE FORMATION DES SOLVATES.

Connaissant la variation d'entropie standard de réaction de dissociation des solvates, nous pouvons calculer la variation d'entropie standard de formation de ceux-ci.

En effet, si on considère la réaction de dissociation :

$$CuCl_2, CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

on a :

$$\Delta S°_r = \underset{(CuCl_2)}{\Delta S°_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta S°_f} - \underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta S°_f}$$

et la réaction de dissociation :

$$CuCl_2, 2CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2, CH_3OH + CH_3OH$$

nous conduit à écrire :

$$\Delta S°_r = \underset{(CuCl_2, CH_3OH)}{\Delta S°_f} + \underset{(CH_3OH)}{\Delta S°_f} - \underset{(CuCl_2, 2CH_3OH)}{\Delta S°_f}$$

L'entropie standard de formation de $CuCl_2$ à 25°C a été calculée par SCHUKAREV et ORANSKAYA (13). Selon ces auteurs $\underset{(CuCl_2)}{\Delta S°_f} = -32{,}9$ cal./degré/mole.

Les tables des constantes thermodynamiques n'indiquent pas la valeur de $\Delta S°_f$ du méthanol à 25°C, mais elle peut être aisément calculée puisque nous connaissons :

$\underset{(CH_3OH)}{\Delta G°_f} = -38{,}69$ kcal./mole à 25°C

$\underset{(CH_3OH)}{\Delta H°_f} = -48{,}08$ kcal./mole à 25°C

Par conséquent :

$$\underset{(CH_3OH)}{\Delta S°_f} = \frac{\Delta H°_f - \Delta G°_f}{T} = \frac{-48{,}08 + 38{,}69}{298{,}15}$$

Soit :

$$\Delta S^\circ_{f\ (CH_3OH)} = -31{,}49 \text{ cal./degré/mole}$$

Enfin, nous avons calculé précédemment les variations d'entropie standard des réactions de dissociation des solvates à 25°C. Les résultats étaient les suivants :

$\Delta S^\circ_r = 6{,}17$ cal./degré/mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2$, CH_3OH

$\Delta S^\circ_r = 32{,}0$ cal./degré/mole pour la réaction de dissociation de $CuCl_2$, $2\ CH_3OH$

Par conséquent, la variation d'entropie standard de formation de $CuCl_2$, CH_3OH sera égale à :

$$\Delta S^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)} = -32{,}9 - 31{,}49 - 6{,}17$$

Soit : $\boxed{\Delta S^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)} = -70{,}56 \text{ cal./degré/mole}}$

La valeur de $\Delta S^\circ_{f\ (CuCl_2,\ CH_3OH)}$ nous permet le calcul de la variation d'entropie de formation de $CuCl_2$, $2\ CH_3OH$.

On a :

$$\Delta S^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -70{,}56 - 31{,}49 - 32{,}0$$

Soit : $\boxed{\Delta S^\circ_{f\ (CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)} = -134{,}05 \text{ cal./degré/mole}}$

CONCLUSION SUR CES CALCULS DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

A partir des mesures de tension de dissociation des solvates $CuCl_2$, CH_3OH et $CuCl_2$, $2\ CH_3OH$, nous avons calculé dans ce chapitre les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standards mises en jeu au cours des réactions de dissociation de ces solvates.

— Pour la réaction de dissociation :

$$CuCl_2,\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$$

nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$\Delta G^\circ_r = +2{,}30$ kcal./mole à 25°C

$\Delta H^\circ_r = +4{,}14$ kcal./mole à 25°C

$\Delta S^\circ_r = +6{,}17$ cal./degré/mole à 25°C

— Pour la réaction de dissociation :

$$CuCl_2,\ 2\ CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2,\ CH_3OH + CH_3OH$$

nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$\Delta G^\circ_r = +\ 1{,}22$ kcal./mole à 25°C

$\Delta H^\circ_r = +\ 10{,}76$ kcal./mole

$\Delta S^\circ_r = +\ 32{,}0$ cal./degré/mole à 25°C

Nous avons également calculé les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standards de formation des solvates à 25°C.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

ΔG°_f $(CuCl_2,\ CH_3OH)$ $= -\ 72{,}4$ kcal./mole

ΔH°_f $(CuCl_2,\ CH_3OH)$ $= -\ 93{,}42$ kcal./mole

ΔS°_f $(CuCl_2,\ CH_3OH)$ $= -\ 70{,}56$ cal./degré/mole

ΔG°_f $(CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)$ $= -\ 112{,}3$ kcal./mole

ΔH°_f $(CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)$ $= -\ 152{,}26$ kcal./mole

ΔS°_f $(CuCl_2,\ 2\ CH_3OH)$ $= -\ 134{,}05$ cal./degré/mole

Nous avons remarqué que, mis à part ΔH°_f, la littérature est pauvre en données thermodynamiques relatives aux variations d'énergie libre et d'entropie standards de formation de nombreux composés. Aussi, nous pensons que les calculs que nous avons effectués présentent un certain intérêt.

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'étude de quelques propriétés du chlorure cuivrique dans le méthanol.

Le méthanol est un solvant polaire comme l'eau mais à constante diélectrique moins élevée, ce qui peut laisser prévoir une association moins forte.

Nous avons commencé notre étude en déterminant la solubilité du chlorure cuivrique anhydre dans ce solvant entre — 18°C et + 54°C. Cela nous a permis de mettre en évidence deux solvates : $CuCl_2$, 2 CH_3OH et $CuCl_2$, CH_3OH.

La courbe de solubilité que nous avons tracée diffère très sensiblement de celles établies par ETARD (1) et E. LLOYD et Coll. (2). En particulier, ces auteurs n'avaient pas mis en évidence le solvate à une molécule de méthanol. Il est possible que ces auteurs n'aient pas utilisé des produits parfaitement purs et qu'ils n'aient pas pris suffisamment de précautions contre l'humidité atmosphérique. Les solvates rencontrés sont très hygroscopiques et nous avons dû effectuer les manipulations dans une hotte étanche en atmosphère sèche.

Nous avons établi les fonctions mathématiques exprimant la solubilité en grammes de sel pour 100 grammes de solution ou pour 100 grammes de méthanol entre —18°C et + 25,8°C, d'une part, et entre + 25,8°C et 54,5°C d'autre part.

Les formules des deux solvates mis en évidence ont été déterminées par dosages chimiques et nous avons établi les diagrammes DEBYE et SCHERRER caractéristiques de chacun d'eux. Nous avons également précisé la limite supérieure d'existence de $CuCl_2$, $2CH_3OH$ et nous avons trouvé qu'il présentait une fusion non congruente à 25,8°C.

Nous avons ensuite mesuré la tension de dissociation des solvates. Ceci nous a permis de confirmer la température de décomposition de $CuCl_2$, 2 CH_3OH. Nous avons établi les fonctions mathématiques exprimant la tension de dissociation en fonction de la température.

La courbe exprimant la tension de dissociation du système : $CuCl_2$, 2 $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2$, CH_3OH + CH_3OH satisfait à la relation :

$$\text{Log}_{10} P_{mm\,Hg} = A + \frac{B}{T}$$ et, par conséquent, l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température.

Mais la courbe exprimant la tension de dissociation du système : $CuCl_2$, $CH_3OH \rightleftarrows CuCl_2 + CH_3OH$ satisfait à la relation :

$\text{Log}_{10} P_{mm\ Hg} = A + \frac{B}{T} + C \text{ Log}_{10} T$. Dans ce cas, l'enthalpie standard de la réaction est fonction de la température.

Enfin, les valeurs de tension de dissociation des solvates nous ont permis de calculer les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standards mises en jeu au cours des réactions de dissociation. Nous avons pû ainsi calculer les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie standards de formation des solvates à 25°C.

Cette étude contribue ainsi à une meilleure connaissance de la chimie des sels en milieu non aqueux. Nous pensons qu'en accroissant nos connaissances dans ce domaine de la Chimie, il devrait être possible de préciser la nature des interactions ion-solvant et des liaisons dans les solvates.

REFERENCES

(1) A. ETARD, Ann. Chim. Phys. 1894, (7) *2*, 503.

(2) E. LLOYD, C.B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL, W.J. JONES. J. Chem. Soc. 1928, 658-666.

(3) P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale. Masson, 1957, *3*, 247.

(4) MELLOR, A. comprehensive treatise on inorganic and theorical chemistry London, 1956, *3*, 168.

(5) GUILLERMET, Compt. Rend. 1933, *197*, 1608.

(6) H. CARON et D. RAQUET, Analyse chimique quantitative. Vuibert 1947.

(7) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys., 1819, *11*, 296.

(8) J.L. BURGAUD, Thèse 3e Cycle, Paris 1962.

(9) J.C. LECOQ, Thèse. Paris 1964.

(10) N.A. LANGE, Handbook of chemistry. 1949, 7e édition.

(11) WEISSBERGER, Physical methods of organic chemistry. Interscience publishers. New-York. London, *I*, 446.

(12) WEISSBERGER, Physical methods of organic chemistry. Interscience publishers. New-York. London, *I*, 471.

(13) S.A. SCHUKAREV, M.A. ORANSKAYA, Zhur. Obschei Khim. 1954, *24*, 1926.

(14) Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standards (N.B.S.) 1952.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« *Le nitrate de cuivre et ses dérivés* »

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1965

le Doyen de la Faculté des Sciences

Marc. ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

IMPRIME EN BELGIQUE — IMPR. L. BOURDEAUX-CAPELLE - DINANT